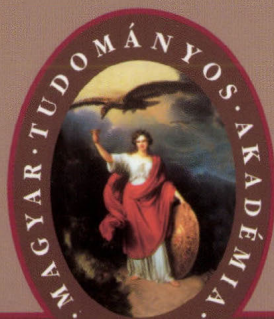


AKADÉMIAI MŰHELY

SZÉKFOGLALÓK

2001

MATEMATIKAI
ÉS TERMÉSZETTUDOMÁNYOK
II. KÖTET



1825

SZÉKFOGLALÓK
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIÁN
2001
Matematikai és természettudományok
II. kötet

AKADÉMIAI MŰHELY
Székfoglalók a Magyar Tudományos Akadémián

SZÉKFOGLALÓK 2001

MATEMATIKAI
ÉS TERMÉSZETTUDOMÁNYOK
II. KÖTET

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST • 2013

Szerkesztő
BERTÓK KRISZTINA

ISSN 1585-0358

Kiadja
a Magyar Tudományos Akadémia
Kiadásért felel: Pálincás József, az MTA elnöke
Felelős szerkesztő: Kindert Judit
Nyomdai munkálatok: Akaprint
Felelős vezető: Barlai Gábor ügyvezető
Nyomta és kötötte: Akaprint Nyomda, Budapest

Tartalom

VII. KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

ALEXANDRU T. BALABAN	
A Chemical Journey: Experiment and Theory	9
BLASKÓ GÁBOR	
Biológiailag aktív természetes szerves anyagok és analogonjaik szerkezetfelderítése és sztereoszelektív szintézise	47
DÉKÁNY IMRE	
Nanoszerkezetű kolloidok és határfelületi rétegek	77
FARKAS JÓZSEF	
Új, nem ermikus módszerek élelmiszerek mikrobiológiai biztonságának és minőségmegőrzésének javítására	111
INCZÉDY JÁNOS	
Dinamikus kémiai rendszerek működésének ellenőrzése	127
JOÓ FERENC	
Fémorganikus katalízis vizes közegben	143
KÁLMÁN ALAJOS	
Kristályarchitektúra: a supermolekuláris szerveződések szépségei . . .	165
SOHÁR PÁL	
Szerkezetvadászat spektroszkópiával a molekularengetegben	201

X. FÖLDTUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

HETÉNYI MAGDOLNA	
Az olajpala mint alapkutatói nyersanyag	245

ZORAN MAKSIMOVIĆ

Genesis of some Mediterranean karstic bauxites
and karstic nickel deposits 265

MAROSI SÁNDOR

Geomorfológia–geoökológia–tájelemzés 295

MÁRTON PÉTER

Földmágnesség a régmúlt időkben 317

MÉSZÁROS REZSŐ

A térpályáktól a kibertérig 335

REINER RUMMEL

Gravity Gradiometry: from Loránd Eötvös to modern Space Age . . . 355

VERŐ JÓZSEF

Geomágneses pulzációk az 1999. augusztus 11-i
teljes napfogyatkozás alatt 369

XI. FIZIKAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

FAIGEL GYULA

A szerkezetkutatás jövője, a jövő szerkezetkutatása 401

PATKÓS ANDRÁS

A vákuum változatossága (Descartes és Pascal között) 413

VII. KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

Alexandru T. Balaban

AZ MTA TISZTELETI TAGJA

A CHEMICAL JOURNEY: EXPERIMENT AND THEORY Is Chemistry (or Mathematics) Science or Art?

Elhangzott 2002. március 26-án

A. Generalities.

*A. 1. Learning from the recent past: C. P. Snow
and Vannevar Bush*

Lord C. P. Snow in his book "The Two Cultures" deplored the fact that at present scientists and humanists no longer communicate among them, as they used to do till about a hundred years ago. A revised edition of this book was published in 1965 by the Cambridge University Press with a longer title: "The Two Cultures: and a Second Outlook. An Expanded Version of the Two Cultures and the Scientific Revolution".¹ Yet, the pursuits of artists and scientists are in many ways similar, and the act of creation brings the same elation to both the artist and the scientist.

Dr. Vannevar Bush, who was the Director of the Office of Scientific Research and Development, presented in July 1945 to F. D. Roosevelt and landmark Report on a Program for Postwar Scientific Research entitled "Science – the Endless Frontier".² This report, which synthesizes the conclusions of Dr. Bush's consultations with numerous personalities in his Advisory Committee, contains a treasure of valuable suggestions, valid even nowadays, more than fifty years later. Space and time limitations allow me to extract only a few of the most relevant ideas from this report. Its immediate effect was the creation of the National Science Foundation, a governmental organization that awards grants for basic research coupled with higher education. The five basic principles of this report that should

characterize an effective program of this governmental support for scientific research and education are:

“(1) Whatever the extent of support may be, there must be stability of funds over a period of years so that long-range programs may be undertaken.

(2) The agency to administer such funds should be composed of citizens selected only on the basis of their interest in and capacity to promote the work of the agency... persons of broad interest in and understanding of the peculiarities of scientific research and education.

(3) The agency should promote research through contracts or grants to organizations outside the Federal Government; it should not operate any laboratories of its own.

(4) Support of basic research in the public and private colleges, universities, and research institutes must leave the internal control of policy, personnel, and the method and scope of research to the institutions themselves. This is of utmost importance.

(5) While assuring complete independence and freedom for the nature, scope, an methodology of research carried on in the institutions receiving public funds, and while retaining discretion in the allocation of funds among such institutions, the Foundation proposed therein must be responsible to the President and Congress.”

The report then goes on with such headings as “Scientific progress is essential in the war against disease”, mentioning that annual deaths from one or two diseases far exceed the total number of American lives lost in battle during World War 2. “Progress in the war against disease results from discoveries in remote and unexpected fields of medicine and the underlying sciences.... It is wholly probable that that progress in the treatment of cardiovascular disease, renal disease, cancer, and similar refractory diseases will be made as the results of fundamental discoveries in subjects unrelated to these diseases, and perhaps entirely unexpected by the investigator. Further progress requires that the entire front of medicine and the underlying sciences of chemistry, physics, anatomy, biochemistry, physiology, pharmacology, bacteriology, pathology, parasitology, etc. be broadly developed.”

Another idea is that “basic research leads to new knowledge. It provides scientific capital. It creates the fund from which the practical applications of knowledge must be drawn.... A nation which depends upon others for its new basic scientific knowledge will be slow in its industrial progress and weak in its competitive position in world trade, regardless of its mechanical skill.... The distinction between applied and basic research is not a hard and fast one... but it is important to emphasize that there is a perverse

law governing research: under the pressure for immediate results, and unless deliberate policies are set up to guard against this, *applied research always drives out pure*. The moral is clear: it is pure research which deserves and requires special protection and specially assured support."

In the chapter entitled "Renewal of scientific talent", Dr. Bush and his advisory committee wrote that all boys and girls should be able to feel that, if they have what it takes, there is no limit to the opportunity. "Improvement in the teaching of science is imperative; for students of latent scientific ability are particularly vulnerable to high school teaching which fails to awaken interest or to provide adequate instruction."

The report declares that "if we were all-knowing and all-wise we might, but we think probably not, write you a plan whereby there might be selected for training, which they otherwise would not get, those who, 20 years hence, would be scientific leaders, and we might not bother about any lesser manifestation of scientific ability. But in the present state of knowledge a plan cannot be made which will select, and assist, only those young men and women who will give the top future leadership to science. To get such leadership there must be a relatively large base of high ability selected for development and then successive skimmings of the cream of ability at successive times at higher levels. No one can select from the bottom those who will be leaders at the top because unmeasured and unknown factors enter into scientific, or any, leadership. There are brains and character, strength and health, happiness and spiritual vitality, interest and motivation, and no one knows what else, that must enter into this supra-mathematical calculus."

"We think we probably would not, even if we were all-wise and all-knowing, write you a plan whereby you would be assured of scientific leadership at one stroke. We think as we think because we are not interested in setting up an elect. We think it much the best plan, in this constitutional Republic, that opportunity be held out to all kinds and conditions of men whereby they can better themselves... We think it very important that circumstances be such that there be no ceilings, other than ability itself, to intellectual ambition. We think it very important that every boy and girl should know that, if he shows that he has what it takes, the sky is the limit. Even if it be shown subsequently that he has not what it takes to go to the top, he will go farther than he would otherwise go if there had been a ceiling beyond which he always knew he could not aspire."

"By proceeding from point to point and tacking stock on the way, by giving further opportunity to those who show themselves worthy of further opportunity, by giving the most opportunity to those who show

themselves continually developing – this is the way we propose. This is the American way: a man works for what he gets.”

Very wise ideas, and when they were put into practice during the last 50 years, they indeed raised the USA to the level of first world power in all respects.

A. 2. Historical Introduction

What are – from the broadest definitions of *art* and *science* – their aims and motivations? From this starting point, we may find out where they overlap, where they only touch, and where they diverge.

To start with prehistorical times, for the first humans who were using wooden and stone tools, there was no difference between science and art. One had to discover which branches would be better suited for bows and which other ones yielded better arrows. For making arrowheads or cutting tools from a piece of flintstone or of obsidian, the *science* of cleavage planes was combined with the *art* of hitting the stone with the appropriate force and at the suitable angle.

On looking at rupestric pictures or at cave paintings such as those in Altamira or Lascaux, one is filled with awe both by the artistic ability of the anonymous painters and by their scientific knowledge of the dyeing materials they were using.

We surmise that science started for certain useful purposes: geometry (as its name betrays) for measuring pieces of land, and astronomy for predicting when to plant, or when to expect the Nile to flood. We suspect that art depicting successful hunting, or erecting temples honoring the gods that were supposed to rule the oceans, the sky, the thunder, and the much needed rain also helped to build confidence, hence a useful objective.

It is only in historical times that science and art, as we now know them, started to diverge. Still the huge Egyptian pyramids and temples, the daring constructions of Babylon, and the gracious Greek temples and statues combine art with science to a high degree. Even during the Renaissance and a few centuries later, people such as Leonardo da Vinci were artists, scientists, and engineers. Looking at the San Pietro Cathedral's dome in Rome, one feels awe at the thought that Bernini and Michelangelo could conceive and direct the construction of such an artistic and scientific wonderful monument.

It is probable that art started to diverge most from science during the few centuries of antiquity when Greek culture flourished. It drew its roots from Egypt and the Middle East. Then one had for the first time art for art's sake (Phydias, Eschyles, Euripides, Aristophanes) and science for satisfying the curious minds of Euclid, Thales, Anaximenes, and many others. The thirst for understanding the forces that govern the universe and shape the planet we live upon allowed the invention of philosophic systems, independent of religious beliefs. It is probably not a coincidence that the free minds of Sophocles, Plato and Aristotle could do what they did only in the short-lived and relatively democratic Greek society.

It is interesting to recall the nine Muses of Greek mythology, whose mother was **Mnemosine** (Memory):

1. **Clio** (History)
2. **Eutherpe** (Music)
3. **Thalia** (Comedy)
4. **Melpomene** (Tragedy)
5. **Terpsichore** (Dance, choral song)
6. **Erato** (Love poetry)
7. **Calliope** (Heroic poetry)
8. **Polymnia** (Dance and *geometry*)
9. **Urania** (*Astronomy*)

It is noteworthy that the last two Muses dealt with *sciences* (as highlighted with *italics*) and not only with *arts*. However, some sciences and arts were not cultivated by the Muses of Ancient Greece. Absent arts are Architecture, Sculpture, Writing, Painting (that were known by the ancient Greeks), and Opera or Cinema that were not. Absent sciences are also Mathematics, Physics, Chemistry, Earth sciences, Life sciences.

A. 3. Art and Science

An aspect that is common to art and science is the elation any creator feels when he or she has done something successfully for the first time in the world. However, the difference is that in science one adds new bricks to a continuously increasing edifice, whereas in art most often one starts from the beginning, and there is little obvious continuity. Almost to the contrary, most of the thorough innovations in art aimed at destroying rather than continuing what was done earlier.

Another trait that is common to both art and science is that total dedication of the best creators. The Latin aphorism “*Ars longa, vita brevis est*” is applicable to both art and science. In this respect, I would like to recall what I. P. Pavlov told the audience in his lectures in USA (1923 and 1929): “if you had two lives, they would still not be enough, should you wish to devote your life to science”. Again, this applies equally well to art.

What I wish to convey is that science is not the cold, indifferent look for new facts but the ardent, passionate quest for understanding the truth, order, and beauty around us. Sometimes this quest is mixed with ambition for being the first to find and publish, as attested in J. D. Watson’s well-known book “*The Double Helix*”,³ but these human passions do not diminish the similarity between the flame animating both the creators in art and the true scientists.

If the aim of science is to find out the truth about the surrounding world around us, one should recall the words of John Keats (1795–1821) in his “*Ode on a Grecian Urn*”:

“Beauty is truth, truth beauty’ – that is all
You need to know on earth, and all you need to know.”

Or, in the words of George Gordon, Lord Byron’s (1788–1824) poem entitled “*On this day I complete my thirty-sixth year*” that was composed a few days before his death at Missolonghi, and expressed Byron’s feelings about beauty:

“Tread those revived passions down,
Unworthy manhood! – unto thee
Indifferent should the smile or frown
Of beauty be.

If thou regretst thy youth, why live?
The land of honorable death
Is here. Up to the field and give
Away thy breath!

Seek out (less often sought than found)
A soldier’s grave, for thee the best.
Then, look around and choose thy ground
And take thy rest.”

One of the main differences between art and science is the **repeatability** of scientific discoveries or inventions, whereas artistic creations are **unique**. **An art work lives forever** if conditions are favorable. When they are not, unfortunately, we know nothing of artistic creations that involved perishable materials. Similarly, nothing is known about antique music, although it was highly appreciated as revealed by the myth of Orpheus. Artistic creations may be imitated or they may initiate a trend, but they will always bear the signature of its creator. Only an original painting by Van Gogh or Vermeer will be valued in millions of dollars, but not a faithful copy.

To revert to my assertion about artistic aspects of science, one could recall Constable's metaphor 'Painting is a science...of which pictures are but experiments'..., as quoted by Gombrich⁴ and Goodman.⁵

In science, reproducibility is the keystone for validating scientific discoveries or inventions. A scientific creation will always be **perfectible**, and it also will always lead to follow-ups. Thus scientific advances are always the result of collective work. Sometimes a scientific discovery is too much ahead of its time, as it happened with Gregor Mendel's laws of genetic inheritance. Sooner or later, mankind is bound to arrive at that knowledge, so that scientists are conscious of their more modest role than the artistic creators.

A. 4. Invention versus Discovery

All historical and contemporary art is invented, but science is part invention and part discovery. Dictionaries sometimes consider these two terms almost equivalent because there are no rigid borders between these two aspects of creative minds. Millions of people had seen an apple falling prior to Newton, but he was the first to make the connection with the moon falling continuously towards the earth. Thus Newton **discovered** the unity of terrestrial and celestial phenomena and formulated mathematically the law of universal gravitational attraction.

When a creative mind builds a device or conceives an idea and then goes on to make it known to others, then this can be qualified as an invention. There are a few areas where invention is the norm, such as engineering and related sciences. Edison **invented** the electric light bulb and the phonograph, and Bell invented the telephone. Even the fact that simultaneously several people may produce similar inventions (as it happened

with the two inventions mentioned above) does not make them discoveries, as they did not exist previously. Only previously existing entities are discovered. **Simultaneous discoveries or inventions** occur fairly often in science. One of the best known examples is that Newton and Leibniz invented independently differential and integral calculus

Galileo Galilei **invented** the best telescope of his time in 1609, and with it he **discovered** four satellites of Jupiter, the phases of Venus, and the spots on the Sun. Alexander Fleming **discovered** serendipitously penicillin, and then Florey and Chain **invented** the practical method for producing and purifying it. Albert Szentgyörgyi, Axel Holst and Alfred Fröhlich **discovered** Vitamin C. Its industrial synthesis is based on Bertrand's **invention** of a fermentative process followed by oxidation.

I should-like to recall Albert Szentgyörgyi's (1893–1986) remark: Success in science means to see what many people had seen, but to think what nobody else has yet thought.

One should be aware, however, of the dangers and jealousies awakened by innovators, be they in art or in science, and expressed by somebody who knew well the human psychology: There is nothing more difficult to take in hand, more perilous to conduct or more uncertain in its success than to take the lead in the introduction of a new order of things, because the innovator has for enemies all those who have done well under the old condition, and lukewarm defenders in those who may do well under the new (Niccoló Machiavelli, in his book *Il Principe*, published in 1513).

A. 5. Discovery and Invention in Mathematics, Physics, and Chemistry

Mathematics is a purely intellectual construction, yet it reflects fundamental aspects of knowledge, and is therefore regarded as the highest and the purest type of science, embodying the least material form. It is also much older than physics, which in turn is younger than chemistry. Life sciences are the youngest of all.

Does a mathematician discover or invent a theorem? This is an interesting topic for discussion and I would consider that all mathematics is an invention, but this is a quite subjective opinion. Archimedes **discovered** why a solid is lighter when immersed in a liquid, and in certain conditions can float but he **invented** his spiral. If an extraterrestrial civilization would

contact us, it was argued that a test for intelligent reasoning would be the illustration of Pythagoras's Theorem. Therefore I presume that Pythagoras's Theorem must be invented on Earth or anywhere else in the Universe.

The invention of particle accelerators and of nuclear reactors has allowed physicists to discover new elementary particles. By understanding how they are related to each other, physicists were able to predict the existence of unknown particles that were then discovered experimentally.

History repeats itself in the physics of elementary particles as it had done with chemical elements more than a century ago. Mendeleev predicted the properties of three elements and he had the satisfaction to see them discovered during his lifetime: gallium, germanium, and scandium. We have become accustomed to the phrase "discovery of a chemical element", but I believe that the very short-lived radionuclides with atomic numbers between 107 and 113 deserve rather to be called "invented" in the light of the previous discussion.

My more familiar area is that of organic chemistry. According to Marcellin Berthelot, chemistry can be called the science that creates its object of study, and only mathematics shares this aspect. It is true that from the infinity of all possible chemical substances (and here organic compounds occupy a place of honor) quite a few have been **discovered** in nature, and continue to be found in the rich reservoir provided by living organisms, especially plants, insects, or inhabitants of oceans. However, among the more than 25 million of substances that until now have been obtained in pure state and are catalogued by *Chemical Abstracts*, the vast majority has been **invented** in the quest for new medicinal drugs, and then synthesized in laboratories. We shall come back to this topic in a subsequent section.

Here I would like to mention only one aspect that makes chemistry an exceptional science: *chemistry is the best documented among all sciences* if one wishes to know whether any chemical structure has ever been described in the chemical literature. By means of the structural formula and molecular graph (about which more will be mentioned later) one can retrieve in less than one minute all this information electronically (at a cost that is not unreasonable) from the *Chemical Abstracts On Line* or the *Beilstein* databases. However, for any other science, including chemistry, if one wishes to retrieve information that is contained in words and not in chemical formulas, e. g. about reactions, theorems, physical laws, etc., then hard problems must be solved because words are not unique, and have no intrinsic metric.

The science of organic synthesis shares artistic aspects, and they are evident in the title of a 1988 book, *Art in Organic Synthesis*.⁶ If at the beginning of the 20th century, Emil Fischer (Berlin) was recognized as the most prolific among synthetic chemists, at the end of the century this title was conferred upon Robert B. Woodward. He invented really artistic pathways for reaching the synthetic goal of duplicating (with the crude organic chemist's tools and reactions known at the end of the 20th century) the structures that billions of years of biological evolution had taught living cells to produce via enzyme-catalyzed reactions. The spectacular synthesis of vitamin B12 involved more than 100 graduate students for over a decade till Woodward (Harvard University) and Albert Eschenmoser from the Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich published their results in 1973. Chemists have still a long way to go and much to learn before understanding all nature's secrets in synthesizing such elaborate structures under mild conditions of temperature, pressure, and pH.

Roald Hoffmann, who was awarded the Nobel Prize for Chemistry in dealt repeatedly with the problem of chemistry as an art. In a series of four articles entitled "Molecular Beauty" published in *American Scientist* in 1988–9,⁷ he discussed problems on reaction mechanisms („Frogs about to be kissed”), supramolecular chemistry („As rich as can be”), and quantum chemical calculations (Towards an aesthetic theory of six-coordinate carbon”). R. Hoffmann and P. László Emeritus Professor of chemistry, Ecole Polytechnique Paris and University of Liège, Belgium published in 1991 a paper entitled Representation in Chemistry,⁸ in which in the chapter 5. "But is it art..." they state: "Art or the reaction to it, the aesthetic response, has never been easy to define... Let us hazard a definition. While it is contestable in all its parts, perhaps it touches on most of the qualities of what we've chosen to call art. Then we'll examine representation in chemistry as it measures up against this definition.... Let's call Art those symbolic acts of creation of human beings which aspire at the extraction from the complex realm of Nature, or the equally involved world of emotions, of some aspect of the essence of these worlds. Art functions by communication of a symbol, meant to convey information and/or to evoke an emotional response.... To return to the question heading this section: are chemical structures art? It seems clear that they possess all the components of the "aesthetic system". Structural formulas are symbols created by one chemist (or several) to communicate information to others. The drawing of the structure of camphor is certainly a symbolic notion, a communication of an essence – the arrangement in space of the atoms of this molecule. Some

might call it just a sketch, an information-reducing stratagem by someone not able or willing to compute and show others the all-important electron density around the nuclei. *That* electron density is the real molecule; the structural formula – well, that's 'just a poor representation'."

B. Personal research in theoretical chemistry and mathematical chemistry.

B. 1. Chemical applications of graph theory (a branch of mathematics)

I had hesitated between chemistry, physics and mathematics when choosing a career, but I decided to become a chemist because I knew about Nenitzescu's research carried out at the Bucharest Polytechnic. Immediately after graduating in 1953, I started to work for my Ph. D. degree under his supervision and I became one of his most productive coworkers, publishing with him 26 papers. In addition, two chapters in Olah's book "Friedel-Crafts and Related Reactions" have been coauthored by Nenitzescu and me, and were the direct outcome of results from my Ph. D. thesis, as will be mentioned below. I would like to take this opportunity for mentioning that George A. Olah mentioned several times in his publications⁹ and in his autobiographical book¹⁰ that among all scientists from East Europe he had the closest contacts with Nenitzescu. With Mircea Banciu as a co-author, I published in 1995 a book about Costin Nenitzescu (1902–1970),¹¹ and a paper entitled "Nenitzescu, the greatest Romanian chemist" in Istvan Hargittai's journal, *The Chemical Intelligencer*.

In 1956–1957 I had the chance to compress in one year an intensive physics degree because there was a need to have rapidly a few hundred specialists in electronics, nuclear physics and radiochemistry, in connection with the cyclotron and nuclear reactor that were imported from USSR. As a radiochemist, I was entrusted with the Laboratory of Labeled Organic Compounds in the Institute of Atomic Physics (IFA). One of my colleagues in this Institute was Dr. Tibor Braun who is now a Professor at the Eötvös Loránd University. I owe to the Director of IFA, Professor Horia Hulubei, as much as I owe to Professor Costin D. Nenitzescu, because he created the first opportunity to carry on my own research in IFA. With a

few coworkers, we prepared labeled compounds with ^3H , ^{14}C , and ^{131}I (the last ones to be used as radiopharmaceuticals). In addition, we could carry on research on organic chemical problems, and we benefited from enough funds to obtain books and journals for an up-to-date library. Although I had a full job at IFA, I was also teaching Organic Chemistry and General Chemistry in the Bucharest Polytechnic.

I suspect that Professors Nenitzescu and Hulubei were strong supporters for my election as a corresponding member of the Romanian Academy in 1963 when I was only 32 years old; for a long time I remained the youngest person in this Academy, and I had to wait till 1990 to become a full member.

Although I was primarily an experimental organic chemist, I remained interested in mathematics. Looking at organic chemical formulas, one cannot fail to recognize that they correspond to graphs studied by mathematicians, in which atoms are represented by vertices, and covalent bonds by lines. In graph-theoretical parlance, graphs consist of a finite nonempty set of vertices together with a set of edges that are unordered distinct pairs of vertices. This association between molecules and graphs had even been one of the three sources for the birth of graph theory (due to Cayley and Sylvester, around 1860); the two other sources were electrical networks (Kirchhoff) and topology (Euler). George Pólya proposed his fundamental enumeration theorem in 1937, and this has been a cornerstone for enumerating chemical isomers.¹³ I became fascinated by the potential applications of graph theory in chemistry, especially since I had found that the eigenvalues of the graph-theoretical adjacency matrix for conjugated chemical systems were Erich Hückel's electronic orbital energies in quantum chemistry.

My first graph-theoretical paper¹⁴ was an attempt to predict all possible monocyclic aromatic systems by grouping together heteroatoms into three types according to their numbers of electrons in the non-hybridized atomic orbital, and by assigning relative electronegativity values using the cyclopentadienide anion, benzene, and tropylium as basis (with values -100, 0, and +100, respectively). This has led me to speculating about boron-containing aromatic heterocycles and to an exchange of correspondence with Michael J. S. Dewar before he had started to publish experimental data on borazaro compounds. Later I prepared boroxaropyrylium salts,¹⁵ but apparently the perchlorate anion is nucleophilic enough to connect via a covalent bond with this cation.

The general philosophy of applying graph theory to chemical problems is that thus one is able to explore all theoretical possibilities, and then one can

select among them the gaps that can be filled most easily for answering the most interesting problems. This is actually the "Sherlock Holmes approach" that I quoted in one of my papers: 'when you have eliminated the impossible, what remains, no matter how improbable, must contain the truth.'

Since Nenitzescu was the first to obtain a valence isomers of an annulene, namely the so-called Nenitzescu's hydrocarbon $(CH)_{10}$, I developed an algorithm for enumerating and obtaining the structures of all possible valence isomers of annulenes, which correspond to cubic multigraphs.¹⁶ These are graphs in which all vertices have degree three, i.e. they are the meeting points for three edges. Later, I summarized with two co-authors the results scattered in journal articles into a 3-volume book entitled "Annulenes, Benzo-, Hetero-, Homo-Derivatives and their Valence Isomers" published in 1987 by the CRC Press, Boca Raton.¹⁷ My preoccupation with aromaticity continued both on theoretical and experimental planes, as will be mentioned later. I was invited to present plenary lectures at several international symposia on aromaticity: Dubrovnik, Croatia (1980),¹⁸ Jerusalem, Israel (1982),¹⁸ and Victoria, Canada (1992).

When I tried to contact Romanian mathematicians specializing in graph theory, I failed to establish collaborations because they found my topics too trivial. However, on the advice of an old friend, Silviu Teleman, who teaches now mathematics at the University of Puerto Rico, I wrote to a well-known American graph theorist, Frank Harary. He was interested to collaborate on chemical problems, came to Bucharest on one of his European trips, and started a collaboration that resulted in ten joint papers. In 2001 the Dubrovnik symposium MATH/CHEM/COMP was dedicated to Frank's 80th anniversary and to my 70th. The first joint papers applied Pólya's theorem to various chemical systems.¹⁹ Probably the most fruitful aspect of our collaboration was a paper on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in which we introduced the notion of "characteristic graphs" (later renamed as "dualist graphs") formed by the centers of benzenoid rings, and by edges joining condensed rings that share a covalent bond.²⁰ Thus a simple classification of such PAHs emerges based on whether their dualist graphs: are acyclic (catafusenes), have 3-membered rings (perifusenes) or larger rings (coronoids). Also, one can use these dualist graphs for coding and enumerating all possible PAHs, including those that having a so-called "bay-region" in their structure are carcinogenic.²¹ Another well-cited paper with Frank Harary²² demonstrated that the characteristic polynomial of the adjacency matrix (or its eigenvalues) does not characterize a graph up to isomorphism, as it had been claimed earlier.

More recently, a few mathematicians from the University of Bucharest, Romania, became interested to collaborate on chemical-graph-theoretical topics, and I published several papers with Professors Solomon Marcus²³ and Ioan Tomescu.²⁴

In 1975, together with Oskar E. Polanski (Austria), A. Dreiding (Switzerland), and A. Kerber (Germany), I co-founded a new journal, *Communications in Mathematical Chemistry (MATCH)*, which continues to be published after Polansky passed away.

A book entitled "Chemical Applications of Graph Theory" that I had been editing for more than two years was published by Academic Press, London, in 1976.²⁵ It was the first book on this topic, and it contained chapters written by mathematicians (Frank Harary, Ronald Read and others) as well as by chemists (Ivar Ugi was one of them, I was another). I was invited to review the enumeration of isomers in a book chapter,²⁶ and with Dennis Rouvray I contributed with another chapter in a book edited by Robin Wilson and L. W. Beineke.²⁷ The Division of Chemical Information of the American Chemical Society honored me in 1994 with the Herman Skolnik Award. Several lectures on chemical graphs were published in the official publication of the above Division (*Journal of Chemical Information and Computer Sciences*).²⁸ At the interdisciplinary symposium "Quo Vadis, Graph Theory?" I was asked to comment on open problems raised by chemistry.²⁹

B. 2. Reaction graphs in chemistry, and cages in graph theory

Starting from a chemical stepwise reaction that was studied in Nenitzescu's research group, I published in 1966 a paper in which graph vertices were no longer atoms but molecular species, and edges were elementary reaction steps. Thus were introduced the first *reaction graphs*. A particular case involved the rearrangements of ethyl carbocations with five different substituents. When the two atoms of the ethyl group are labeled isotopically, one obtains a 20-vertex cubic graph but when one cannot discriminate between these two atoms the 20-vertex graph becomes a 10-vertex graph that is known as the Petersen graph (Fig. 1). This graph is also the unique 5-cage, i. e. the smallest graph having circuits with at least 5 vertices. It has a very high symmetry, and it can also represent the isomerization graph for

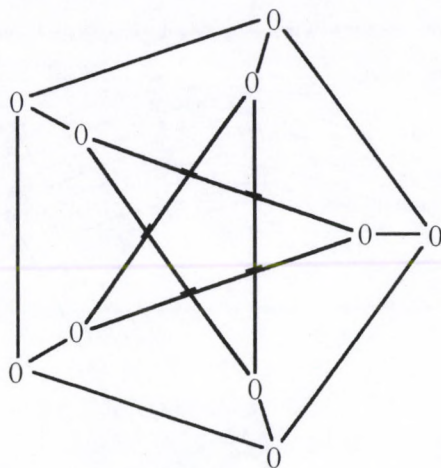


Fig. 1. The Petersen graph (also known as the 5-cage).

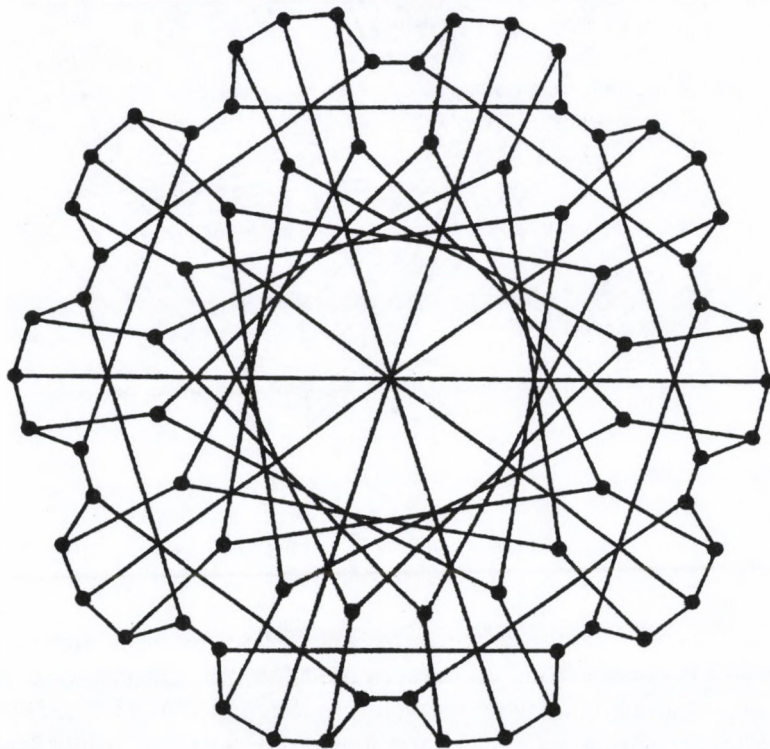


Fig. 2. The first 10-cage (it has 70 vertices, and is also known as Balaban's 10-cage).

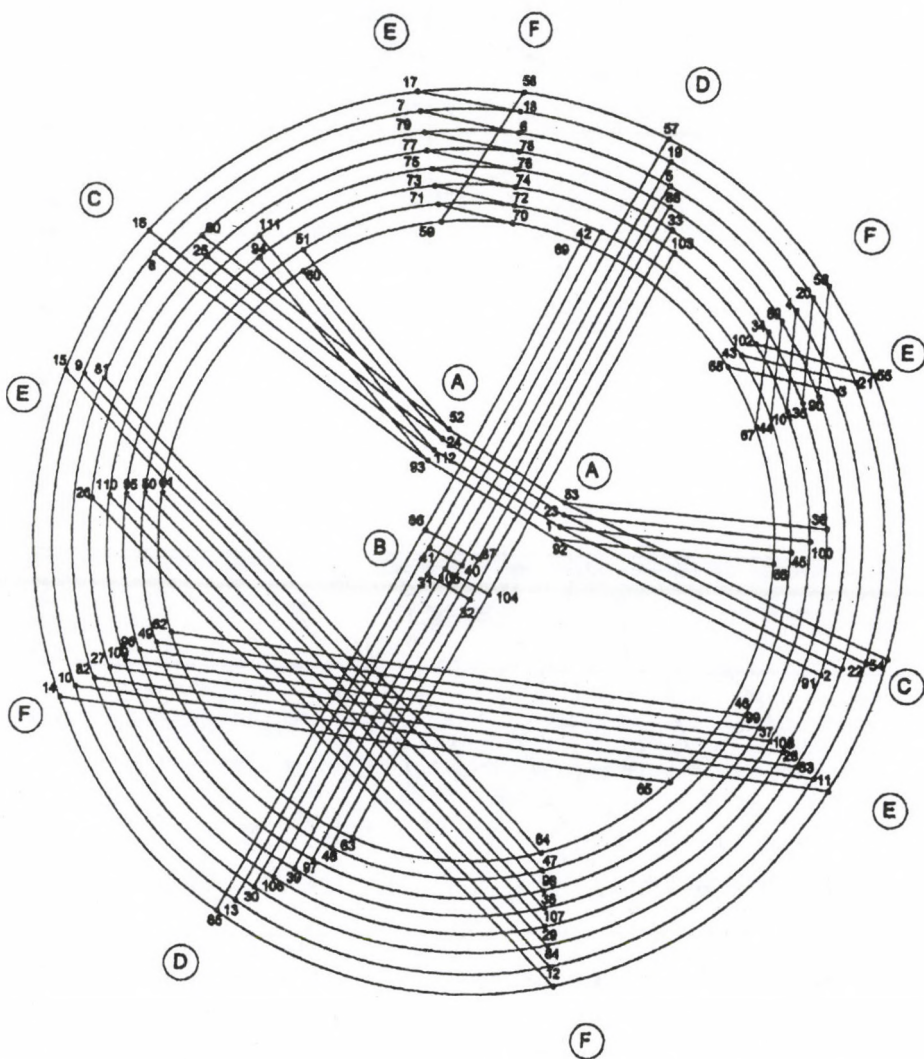


Fig. 3. The 11-cage (it has 112 vertices grouped in six equivalence classes of orbits, denoted by capital letters A – F).

pentacoordinated phosphorus derivatives with five different substituents if one ignores enantiomerism. If stereoisomers are not ignored, one obtains the 20-vertex graph.³⁰ I have reviewed reaction graphs in a book chapter.³¹

Between 1967 and 1970 I was appointed as Senior Research Officer in the Chemistry Section of the International Atomic Energy in Vienna. My

duties were to edit books, to organize radiochemistry conferences in Latin America and to act as liaison officer with the World Health Organization in Geneva for radiopharmaceuticals;³² (later I co-authored a book on radio-pharmaceuticals³³). I was no longer teaching, but I returned to IFA every second month for a few days to discuss with my coworkers in IFA. In my free time, I played with graphs, and I found a challenge in looking for the unknown 9-, 10-, and 11-cages. With the help of symmetry considerations, I obtained the first of the three possible 10-cages (Fig. 2),³⁴ and what was proved to be the only possible 11-cage (Fig. 3).³⁵ I was less lucky with the 9-cage because after finding several cubic 60-vertex graphs with circuits having 9 vertices, N. Biggs devised a computer program and found that the real 9-cages had only 58 vertices; later it was proved by B. McKay that there are 18 such 9-cages and that they have low symmetry. In a recent book,³⁶ "Balaban's 10-cage" is reproduced as a nice example, and Croatian authors were able to generalize its symmetry to other graphs under the name "generalized Balaban configurations".³⁷ Paul Schleyer invited me and Ovidiu Ivanciuc to write in 1998 a monograph on "Graph theory in chemistry" in his *Encyclopedia of Computational Chemistry*.³⁸

B. 3. Topological indices, QSAR and QSPR, design of medicinal drugs

The most recent application of graph theory is for topological indices that are useful for quantitative structure-activity or structure-property relationships (QSAR and QSPR, respectively). Molecules are discrete structures, whereas physico-chemical properties or biological activities are expressed by numbers that have an inherent metric. To establish correlations between structural formulas and properties or biological activities one needs to associate in an objective manner a number to each chemical formula. A simple way to do this is to use topological properties associated with the molecular graph. Till now a few hundreds of such numbers, called topological indices (TIs), were devised starting with Wiener's³⁹ and Hosoya's indices.⁴⁰ By compressing into a number the information contained in the adjacency or distance matrices that characterize uniquely a graph and can be used for retrieving the graph, some of the information from these matrices is lost, and one can no longer retrieve the graph from its TI; moreover, several graphs may yield the same TI, which is then said to be degenerate.

My involvement with TIs started in 1979 when I published a paper⁴¹ defining centric TIs for acyclic graphs that have a unique center, which can be one vertex or a pair of adjacent vertices. At that time I had a graduate student (I. Motoc, who died at an early age) with whom I published the first correlations between chemical structures and octane numbers of alkanes.⁴² Then with Motoc and two colleagues from Burgas, Bulgaria, we reviewed all the TIs known at that time.⁴³ The TI that was most employed was the "molecular connectivity"; it had been devised by Milan Randic,⁴⁴ and then developed by him with L. B. Kier and L. H. Hall.⁴⁵ It was based on the *vertex degree* of hydrogen-depleted graphs, e.g. in hydrocarbons 1 for primary carbon atoms, 2 for secondary carbon atoms, etc. This type of local vertex invariant (LOVI) has a high degeneracy, because in a hydrocarbon there can be many chemically non-equivalent methyl groups. I reasoned that by using another LOVI, namely the *topological distance* between two vertices, a less degenerate TI can be obtained. Actually, vertex degrees and topological distances are derived analogously as sums over rows or columns from the symmetrical adjacency and distance matrices, respectively. By averaging over the number of edges and cycles in the graph, this new index denoted by J (average distance sum connectivity index) proved to be indeed useful in various QSAR/QSPR studies.⁴⁶ It expresses the "topological shape" of a molecule, and for properties that are influenced also by the size of the molecule one should use multiparametric correlations.

At the International Symposium on Theoretical Organic Chemistry held in Dubrovnik, Croatia in 1982, I was invited to present a lecture on TIs that was printed in *Pure Appl. Chem.*⁴⁷ I went on to refine index J (this is now known as the Balaban index) by showing how one can include information on the presence of heteroatoms and on bond multiplicity.⁴⁶ An interesting property of index J is its asymptotic value (number $\pi = 3.1415$) for an infinite linear alkane chain, i. e. polyethylene.⁴⁸ Some applications of index J in multiparametric correlations have been for boiling points of various classes of compounds,⁴⁹ and for biological properties.⁵⁰ In 2000, I was invited to contribute with a monograph on "QSAR and computational methods in drug discovery" in the Wiley *Encyclopedia of Analytical Chemistry*.⁵¹ An earlier book had presented steric fit in QSAR, and more recently I published a few personal views about TIs.⁵²

More recent applications of index J by other authors have been published for the analysis of chemical diversity, QSAR on sulfonamides as carbonic anhydrase inhibitors,⁵³ and even for larger molecules such as polypeptides involved in the design of immunosuppressive compounds

(Lahana and coworkers),⁵⁴ or the secondary structure of *Escherichia coli* transfer RNA.⁵⁵ In the last case, the Colombian authors⁵⁵ added numeric information on hydrogen bonds between the two pairs of complementary purinic/pyrimidinic bases to the Randic and Balaban indices. Lahana's paper⁵⁴ shows how with the aid of 13 molecular descriptors including four TIs (J and three Kier-Hall indices) one could reduce a library of over 279,000 possible decapeptides with potential immunosuppressive activity to only 26, one of which proved to possess a 100 times higher activity than the "lead compound". For analyzing chemical diversity, index J together with other descriptors also proved to be useful, as shown by Flower.⁵⁶

With my son, Teodor-Silviu Balaban, we pursued inventing "third-generation TIs" that are real numbers based on real-number LOVIs,⁵⁷ and developed two other classes of TIs, namely information-based TIs⁵⁸ different from those introduced earlier by Bonchev and by Basak, and a whole group of "triplet TIs" based on the idea that one can convert a matrix such as the adjacency or distance matrix into a system of linear equations by introducing two column vectors that contain chemical, topological, or other numerical information: one vector to furnish the main diagonal, and the other to afford the free terms of the equations.⁵⁹ The solutions of this system are LOVIs that can be combined into a TI by any of several mathematical operators, yielding hundreds of possible TIs that can be tested to see whether they reflect the property to be studied by QSAR/QSPR methods.⁶⁰

In 1999 I edited with James Devillers (Lyon, France) an 811-page book⁶¹ on topological indices in which I wrote several chapters with my ex-Ph. D. student Ovidiu Ivanciuc, who now edits in Galveston the *Inernet Electronic Journal of Molecular Design*.

B. 4. Carbon nets, fullerenes, and graphene cones

In 1968 I published a paper discussing for the first time alternatives to the two allotropic forms of the element carbon: two-dimensional non-graphitic nets of sp^2 -hybridized carbon atoms, and three-dimensional non-diamond lattices of sp^3 -hybridized carbon atoms.⁶² The discovery of fullerenes at the Rice University in Houston was honored by a Nobel prize in Chemistry in 1985.⁶³⁻⁶⁵ My association with the Texas A&M University at Galveston started in 1991. It was here that the "isolated pentagon rule" in fullerenes was formulated by Douglas J. Klein and coworkers⁶⁶ simulta-

neously with, and independently from Kroto, one of the discoverers of fullerenes.⁶⁵ I started to apply graph-theoretical ideas to infinite and finite carbon aggregates. With Roald Hoffmann, I published a paper on infinite nets having both sp^3 - and sp^2 -hybridized carbons.⁶⁷ With Douglas J. Klein and several other coworkers, I explored "block copolymers" from graphite an diamond,⁶⁸ and the possibility of gradual interconversion of one of these two lattices into the other,⁶⁹ as well as the possible presence of holes in these two nets.⁷⁰ We described for the first time cones from graphene sheets, and I communicated our results at a congress in Victoria (Canada) in 1992. Our paper on this topic was published in 1994,⁷¹ and in the same year such "buckycones" were discovered experimentally.⁷²

Turning our attention to fullerenes, we explored various graph-theoretical invariants that can characterize uniquely all possible isomers of fullerenes with up to 100 carbon atoms.⁷³ Carbon nanotubes have at their non-capped ends dangling bonds, but theoretically it may be possible to place heteroatoms suppressing such dangling bonds, and possibly to bind charged metal ions by chelate bonds.⁷⁴

Istvan Hargittai invited me twice to contribute with a chapter in his volumes on Symmetry Unifying Human Understanding; in one chapter I reviewed the symmetry of graphs,⁷⁵ and in the second one I discussed symmetry aspects of carbon nets.⁷⁶ A more recent review on finite and infinite carbon aggregates is a chapter in a book edited by Cyril Parkanyi.⁷⁷ The book entitled *From Chemical Topology to Three-Dimensional Geometry* that I edited in 1997 contains in about half of its chapters problems connected with fullerenes.⁷⁸

C. Personal research in experimental organic chemistry

C. 1. Lewis-acid catalyzed reactions: Mechanism of the Scholl reaction; 2,5-Diaryloxazole syntheses; Automerizations of polycyclic aromatic hydrocarbons

The elucidation of the mechanism for the inter- or intramolecular dehydrogenative coupling of two aryl rings under the influence of aluminum chloride (Scholl reaction) was part of my Ph. D. Thesis. Under the influ-

ence of atmospheric water vapor, anhydrous AlCl_3 forms a small amount of the Brönsted superacid HAlCl_4 . With Nenitzescu, we showed that the reaction involves protonation of one aryl ring followed by an electrophilic substitution of the other ring and by dehydrogenation of the dihydrobiaryl intermediate. We used another strong Brönsted acid, namely anhydrous crystalline benzenesulfonic acid, prepared by hydrolysis of benzene-sulfonyl chloride followed by complete dehydration of the solution.⁷⁹ The chapter 23 in the Olah monograph mentioned above reviewed all dehydrogenating condensations of aromatics.⁸⁰

An intriguing contradictory report in the literature on the effect of AlCl_3 catalysts could be shown to be due to the fact that American chemists had used perfectly anhydrous AlCl_3 whereas chemists in Egypt had allowed water vapor to convert it into the Brönsted superacid HAlCl_4 . The paper⁸¹ was published together with Nenitzescu, his wife (Ecaterina Cioranescu) and Dr. Ludmila Birladeanu, who is now a coworker of W. E. Doering at the Harvard University.

Earlier, Drs. Ecaterina Cioranescu and Ludmila Birladeanu had found that azlactones could substitute electrophilically aromatics under the catalytic influence of AlCl_3 catalyst (acylaminoacylation of aromatics). At that time, I had to prepare scintillators for detecting nuclear radiation in IFA, and I knew that 2,5-diaryloxazoles were among the best fluorescent solutes for liquid or plastic scintillators. It was not difficult to make the connection, and with Drs. Cioranescu, Birladeanu and several coworkers from the IFA laboratory we explored the scope and limitations of this new oxazole synthesis.⁸² This area of research was continued till now with Dr.

I. Schiketanz at the Bucharest Polytechnic.⁸³ With French co-authors we studied the laser effect of these 2,5-diaryloxazoles.⁸⁴

Using ^{14}C labeled naphthalene, we investigated a possible mechanism for explaining how AlCl_3 can catalyze the isomerization of cata-condensed aromatics that had been reported (chrysene into benzanthracene), but radiochemical impurities were probably to blame for the initially reported erroneous results;⁸⁵ we corrected the mistake after ^{13}C -labeled naphthalene was used.⁸⁶ Later, using ^{13}C -labeled phenanthrene and NMR methods, in a collaboration with M. D. Gheorghiu (who has now a faculty position at MIT), we could confidently show that this hydrocarbon can rearrange into itself under the catalytic influence of slightly hydrated AlCl_3 , a reaction that I had named "automerization" (and by extrapolation we could explain the isomerizations of catafusenes with more than three benzenoid rings).⁸⁷

C. 2. Synthesis of pyrylium and pyridinium salts, and of congeneric pyridines

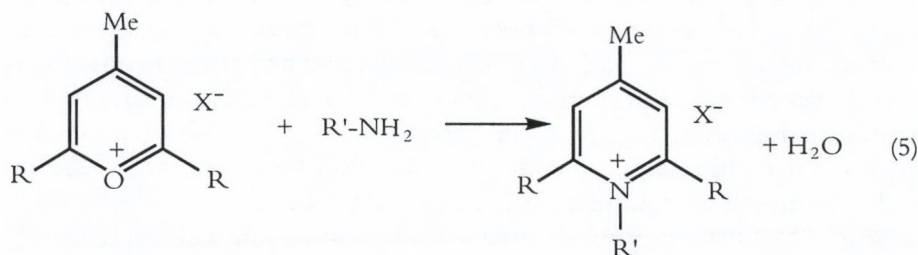
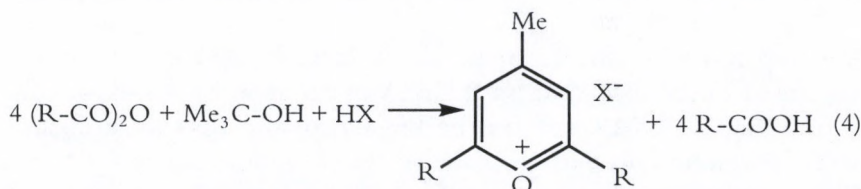
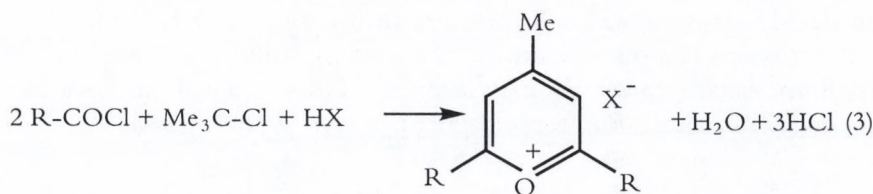
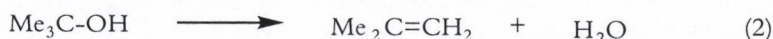
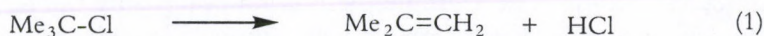
During the time of my work for the Ph. D. degree, I discovered serendipitously that alkenes with at least three carbon atoms such as propene, isobutene or α -methylstyrene can be diacylated affording pyrylium salts. Accidentally, when investigating the reaction between *tert*-butyl chloride, anhydrous aluminum chloride and carbon monoxide under pressure, a crystalline side-product was formed.⁸⁸ At that time when physical methods were practically non-existent it took some time till the structure of that substance was established as 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyrylium chloroaluminate (with some chloroferrate from the impure catalyst).⁸⁹ In this remarkable reaction, five synthons are pieced together,⁹⁰ as I emphasized later in Hargittai's journal *Chemical Intelligencer* (that regrettably no longer appears): the *tert*-butyl cation with carbon monoxide forms the pivaloyl cation, which diacylates isobutene that is in equilibrium with the *tert*-butyl cation. Thus a gaseous alkene can be introduced into the reaction mixture as a halide with a Lewis acid (eq. 1 below) or an alcohol with a Brönsted acid (eq. 2), and the diacylation proceeds with acid chlorides and Lewis acids (eq. 3) or an anhydride and Brönsted acids (eq. 4). The pyrylium salt can then be converted by a primary amine into a pyridinium salt (eq. 5) or into a pyridine by ammonia, if $R' = H$.

It was shown that the reaction was general, and I published our results with Nenitzescu in 1959,⁸⁹ when simultaneously and independently Praill in England had also synthesized serendipitously pyrylium perchlorates. We exchanged correspondence, and decided to publish in 1961 side by side our more detailed results.^{91,92} We became good friends with Percy Praill, and exchanged reciprocal visits. Percy has now one of the richest Romanian stamp collections in England.

With Nenitzescu at first, and then with my coworkers from IFA or from the Polytechnic (when I was not yet authorized to supervise Ph. D. students, professor Nenitzescu sent some of his students to me for joint work), we explored systematically the scope and limitations of the olefin diacylation.⁹³ The remarkable aspect of this reaction is that it had escaped observation for about 70 years, because earlier the numerous organic chemists who had acylated alkenes had looked only at the "organic layer" of the reaction mixture, discarding away the "aqueous layer" containing

the pyrylium salts. A second chapter in Olah's monograph was published on "Aliphatic Acylation".⁹⁴

Procedures for preparing 2,4,6-trimethylpyrylium salts were published in *Organic Syntheses* for perchlorate,⁹⁵ triflate,⁹⁶ and tetrafluoroborate;⁹⁶ in *Organic Preparations and Procedures International* for 2,4,6-trimethylpyrylium sulfoacetate,⁹⁷ 2,4,6-triphenyl-pyrylium hydrogen sulfite,⁹⁸ and 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium sulfoacetate.⁹⁹



An extensive investigation of various physical properties of pyrylium salts could be made once we had prepared a large variety of such salts: electronic (UV-Vis),¹⁰⁰ infrared,¹⁰¹ ¹H-NMR,¹⁰² and ¹³C-NMR spectra,¹⁰³ mass spectra,¹⁰⁴ electrochemical reduction potentials,¹⁰⁵ laser solute activity,¹⁰⁶ charge-transfer spectra with polarizable anions.¹⁰⁷ When we

lacked the necessary instrumentation, we sent our samples to colleagues in other laboratories in Romania (V. E. Sahini) or abroad and published the results with chemists in Britain (A. R. Katritzky), Germany (V. Wray), France (C. Rullière) and USA (C. Djerassi).

The fact that the chemical shifts in ^1H -NMR spectra differ markedly in 2,4,6-trimethylpyridinium salts having N-aryl groups depending on the type and size of the aryl substituent enabled me with my Ph. D. student A. Dinculescu to propose a simple method for comparing the ring current in the aryl group.¹⁰⁸ With him and coauthors from Halle, Germany and Rostov-on-Don, Russia we published the only existing book on pyrylium salts.¹⁰⁹ With Werner Schroth (Halle) I co-authored the chapter on pyrylium salts in the Houben-Weyl monograph in German;¹¹⁰ for the English up-dated version, I will collaborate with my son.¹¹¹ I was invited on several occasions to present lectures or to write chapters in edited books on pyrylium salts as five-carbon synthons,¹¹² and to contribute with monographs in Paquette's *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*.¹¹³

C. 3. Isotope effects using pyrylium salts and pyridines

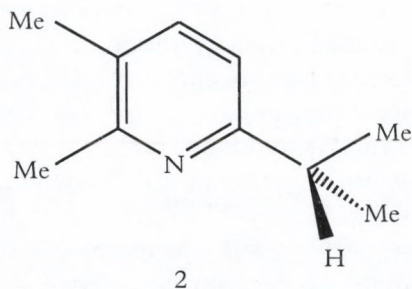
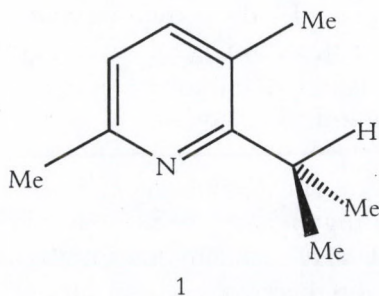
We prepared with Dr. Cornelia Uncuta ^{13}C -labeled pyrylium salts that were used in collaboration with Drs. Van Etten and J. M. Risley for following via ^{13}C -NMR spectra the kinetics of the isotopic exchange between pyrylium salts and ^{18}O -labeled water. This exchange proceeds via addition of hydroxide anions and formation of a pseudobase.¹¹⁴

I had observed in 1962 the isotopic exchange between deuterium oxide and a (2,6-positions) or γ (4-position) side-chains of pyrylium salts (methyl, methylene, or methine), and this fact had helped in the investigation of some physical properties of these salts.¹⁰¹ The mechanism involves deprotonation to methylenepyrans (anhydrobases). The observation that the exchange rate is higher for the γ -methyl than for the α -methyl groups in 2,4,6-trimethylpyrylium could be rationalized on the basis of quantum-chemical calculations published in collaboration with Paul Schleyer.¹¹⁵ This kinetic trend could be reversed by stabilizing the α -methylenepyrans intermediate via extended conjugation in α -benzylpyrylium salts.¹¹⁶ By reaction with ammonia, the 2,4,6-trimethylpyrylium cation is converted quantitatively into sym-collidine.¹¹⁷ On using regioselectively deuterated 2,4,6-trimethylpyrylium salts (either in α or in γ , or for all methyl hydrogens) one can obtain the corresponding pyridine derivatives. It was excit-

ing to observe that these pyridinic isotopomers evidenced different secondary isotope effects on interacting with electrophilic probes that differentiated between electronic and steric effects. Both the increase of basicity (due to the slightly higher electron-donating effect) and the reduction of steric shielding (due to the slightly reduced size) of CD₃ groups relative to CH₃ groups contribute to increasing the interaction with electrophiles. However, protonation evidences no sensitivity to steric factors,¹¹⁸ whereas coordination of lanthanide shift reagents (LSRs) reveals no sensitivity to increased basicity.¹¹⁹ In a collaboration with Dr. C. Roussel from the University of Marseille, France, we showed that the rate of quaternization with methyl iodide has almost equal contributions for the electronic and steric effects.¹²⁰ I reviewed these aspects in two book chapters, remarking that whereas the protonation and coordination with LSR were chemical equilibria, the quaternization was a kinetic process.¹²¹

C. 4. Anon-nucleophilic pyridine due to the Janus effect

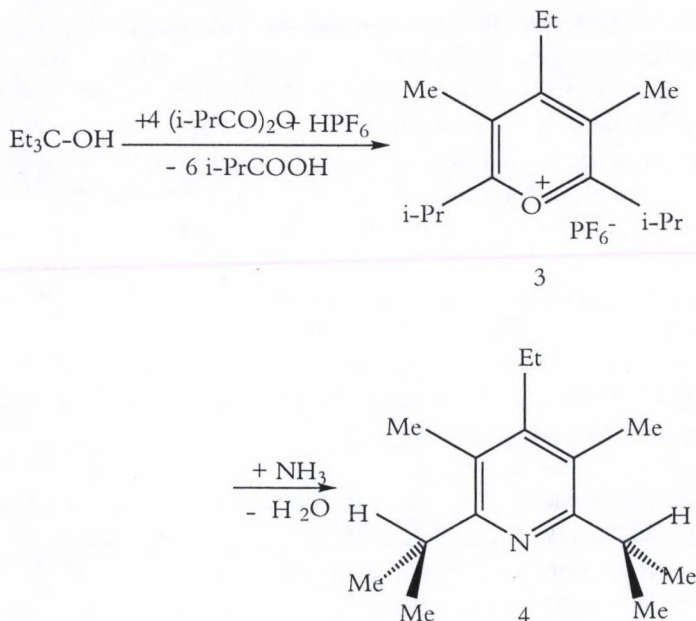
Freely rotating isopropyl groups offer two kinds of faces, like the mythological god Janus who looked both towards the past and the future, hence the name Janus group effect. A face of isopropyl groups is *tert*-butyl-like, associated with a considerable steric effect, and another one is ethyl-like. We had tested this effect in two substituted pyridines, namely the isomeric 2-isopropyl-3,4,6-trimethylpyridine (**1**) and 6-isopropyl-2,3,4-trimethylpyridine (**2**).



It had been shown earlier that lanthanide shift reagents, LSRs, such as $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$, $\text{Pr}(\text{dpm})_3$ or $\text{Pr}(\text{fod})_3$ complexed normally with pyridines substituted in α -positions (2 and 6) with one methyl and one isopropyl group, but not with those having one methyl and one *tert*-butyl group.^{122,123} It was found that there was normal complexation of such LSRs with pyridine **2** where the isopropyl group could rotate freely, but there was practically no complexation of any LSR with the isomeric pyridine **1** where the isopropyl was constrained by the neighboring methyl group to turn its *tert*-butyl-like face towards the site of complexation with the LSR.¹²⁴

It has long been known that 2,6-di-*tert*-butylpyridine or 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyridine, which are available commercially at present at a fairly high cost, are non-nucleophilic bases. This fact makes them useful for many applications, e.g. as proton traps for living cationic polymerizations, inhibiting chain branching and lowering the polydispersity. Benzylic triflates can be prepared with triflic anhydride in the presence of 2,6-di-*tert*-butylpyridine and are used in-situ for the living polymerization of tetrahydrofuran. Highly isotactic poly(isobutyl vinyl ether) was obtained with titanium-based Lewis acids and 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyridine. Such pyridines distinguish between Brønsted acids, which are able to protonate them, and Lewis acids such as BF_3 or SO_3 , which do not interact with them. Rate constants between vinylic cations and 2,6-di-*tert*-butylpyridine are the lowest among all pyridines. Enolizable aldehydes and ketones afford enolic triflates with triflic anhydride and these non-nucleophilic bases; such enolic esters are important in carbohydrate research; other such esters can be used for palladium-catalyzed couplings. Earlier we had reported a synthesis of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyridine from its pyrylium analog obtained by diacylation of isobutene (actually, *tert*-butyl chloride that is easier to handle) with pivaloyl chloride in the presence of tin tetrachloride.¹²⁵ Other Lewis acids cause decarbonylation of pivaloyl chloride, but an expensive Brønsted acid (triflic acid) can also be employed. Irrespective of the nature of the anion, the work-up is tedious, and the yields are not high.

A simple synthesis was devised for a new non-nucleophilic base, 4-ethyl-2,6-diisopropyl-3,5-dimethylpyridine (**4**), using inexpensive reagents. Triethylcarbinol was selected in this synthesis because its dehydration affords a single alkene, namely 3-ethyl-2-pentene, and therefore a single pyrylium salt, **3**, is obtained.¹²⁶



Subsequent treatment with aqueous ammonia converts **3** into the desired product **4** in high yield. Neither $\text{Eu}(\text{fod})_3$ nor $\text{Pr}(\text{fod})_3$ show any complexation with **4**, which behaves with LSR just as 2,6-di-*tert*-butylpyridine and its 4-methyl derivative. In this case, both isopropyl groups of **4** are *tert*-butyl-like due to a double Janus effect.¹²⁶

C. 5. Ionic liquids as non-volatile solvents and cationic lipids as gene transfer agents.

Pyrylium salts with two α -substituents consisting of linear chains that have three to five carbon atoms possess low melting points. I had observed that 2,6-di-*n*-propyl-pyrylium perchlorate gave a liquid hydrate at room temperature, which became crystalline when anhydrous.¹²⁷ The crystalline 2,4,6-trimethylpyrylium tetrachloroferrate becomes a liquid on adding aromatic hydrocarbons or chloroform.¹²⁷ More recently, these observations constituted the basis of a USA patent for preparing ionic liquids that are non-volatile, environmentally friendly solvents. At present, N,N'-alkylimidazolium salts and 1-alkylpyridinium salts obtained by quaterniza-

tion are the most used such salts.¹²⁸⁻¹³⁰ For us, the most promising ionic liquids are pyridinium salts with low melting points obtained from pyrylium salts and primary amines. We can have 1, 2, or 3 medium-sized linear alkyl groups that can be varied, in addition to the anion. When a 2-alkyl-4,6-dimethylpyrylium salt is obtained by acylating mesityl oxide, one can react it with a short- or medium-sized alkylamine. According to eq. 5 above, one can obtain by diacylation of isobutene pyrylium salts with two identical α -alkyl groups to which one can add a third alkyl from the alkylamine when converting this salt into a pyridinium salt. Another possibility is to replace the alkylamine by a *para*-alkylaniline with a linear alkyl group.¹³¹

Another recent USA patent was obtained for cationic lipids as transfection (gene transfer) agents prepared from pyrylium salts by reacting them with aminopropanediol, and the esterifying or etherifying the two diol groups so that they bear long linear alkyl groups.¹³² These cationic lipids are known to become intercalated into membrane bilayers, and are able to compact the DNA polyanion so that it can be carried into cell nuclei. With William A. Seitz and Marc Antoniu Ilies (my ex-Ph. D. student who had a post-doctoral fellowship at the Texas A&M University in Galveston) we reviewed the known cationic lipids, pointing out that unlike viral vectors that are the most employed at present because they have a high efficiency, cationic lipids do not cause immune reactions, and can carry much larger amounts of genetic material.¹³³

C. 6. Olefin metathesis and ring-opening polymerization of cyclo-olefins

My interest in homogeneous catalysis prompted me to propose the recently discovered olefin metathesis and ring-opening polymerization of cyclo-olefins as research area to Dr. Valeriu Dragutan from the Institute of Organic Chemistry of the Romanian Academy. Conditions for carrying out extensive experimental work were, however, unfavorable except for some contributions by Professor Mihai Dimonie from the Bucharest Polytechnic. We reviewed, however, the literature in the first book that was published in 1981 on this topic in Romanian; our efforts for an English translation took a long time, and the corresponding expanded and up-dated English version was published by Wiley in 1985,¹³⁴ a short time after another book by K. J. Ivin appeared in English (Academic Press).¹³⁵

Lately, with Valeriu Dragutan and his wife, Ileana Dragutan, we continued to update in *Platinum Metals Review* the progress in this area.¹³⁶ At present, due to newer experimental findings of R. R. Schrock and R. Grubbs, meta-thetic ring-closing reactions of 1, ω -diolefins have become a precious synthetic method in organic chemistry (Note added in proof). The 2005 Nobel Prize for Chemistry was awarded to Y. Chauvin, R. H. Grubbs, and R. R. Schrock for the development of the metathesis method in organic synthesis.

C. 7. *Stable nitrogen push-pull free radicals*

At the Institute of Atomic Physics (IFA) Romanian-made spectrometers for electron paramagnetic resonance (EPR, also named electron spin resonance, ESR) had been built in 1960, and we were asked to prepare for them 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), the stable standard free radical. Having done this, I started to explore the reasons for its stability by synthesizing analogs that had different steric and/or electronic effects. It became evident that both types of effects were important, and we were the first to prepare stable diary-laminyls,¹³⁷ provided that they had an electron-donor and an electron-acceptor group, as well as some steric shielding such as that contributed by the picryl substituents with its nitro groups.¹³⁸ I found out that M. J. S. Dewar had already published on this topic,¹³⁹ and that Linnett had provided a spin-based theoretical explanation for the stability of DPPH and its analogs. In publications, I named such stable systems "push-pull free radicals". H. G. Viehe in Europe^{140,141} and A. R. Katritzky in USA¹⁴² had advanced later the names "capto-dative free radicals" and "merostabilized free radicals", respectively, and had obtained carbon-centered species that are, however, far less stable than their nitrogen-centered counterparts. An interesting side-story is that when I was invited by Viehe to attend the NATO Advanced Study Workshop organized in Louvain-la-Neuve in 1986, in order to obtain from the Romanian authorities the permission to travel abroad that was necessary in those times, I "forgot" to mention that it was a NATO-sponsored scientific symposium and in the book¹⁴⁰ published afterwards I did not include my talk, and I gave my home address for the list of participants in order not to cause any possible unpleasant consequences to the Bucharest Polytechnic University.

Having obtained hydrazyls with 2,2-diaryl-1-arenesulfonyl substituents as acceptor groups that have far simpler ESR spectra than picrylhydrazyls, it was possible to observe that at room temperature the two aryl groups are

non-equivalent, with a rotation barrier around the N-N bond of about 7 kcal/mol.¹⁴³

We also prepared various stable nitroxides, and prepared for the first time by several methods N-nitroso-N-arylnitroxides.¹⁴⁴ These radicals can be formed easily either by oxidizing cupferron (N-nitroso-N-phenylhydroxylamine) and its derivatives, or by spin trapping of nitric oxide (NO).¹⁴⁵ As this last reaction is reversible, one has the possibility of tailoring NO donors by varying the nature of the aryl group in cupferron analogs.¹⁴⁶ After the discovery that NO is an essential endothelial relaxing factor (a discovery that was honored by a Nobel Prize) I came back to this topic, and with colleagues from the Texas A&M University at Galveston and from the University of Texas Medical Branch in Galveston we obtained a USA patent on such NO donors.¹⁴⁷ The observation that *ortho*-substituents in the aryl group of cupferron analogs accelerate the release of NO *in vivo* can be correlated with the crystal structure that shows, in comparison with the unsubstituted cupferron, larger dihedral angles between the NONO group and the *ortho*-substituted aryl (hence a reduced conjugation).

Two other USA patents have been recently obtained for (i) solutions of NO in fluorocarbon emulsions,¹⁴⁸ and (ii) a mixture of two gels that release NO on mixing, for topical applications. The last procedure was tested on animals with excellent results for accelerating the healing of burns.¹⁴⁹

I feel honored by having been elected as an Honorary Member of the Hungarian Academy, and I would like to end my talk by saying:

KÖSZÖNÖM SZÉPEN

References

1. C. P. Snow, "The Two Cultures: and a Second Outlook. An Expanded Version of the Two Cultures and the Scientific Revolution", Cambridge University Press, 1965.
2. V. Bush, Report to the President on a Program for Postwar Scientific Research, "Science – the Endless Frontier", July 1945 (reprinted 1960), National Science Foundation, Washington, DC,
3. J. D. Watson, "The Double Helix", Atheneum Publ., New York, 1968.
4. E. Gombrich, 'Art and Illusion', Pantheon Books, New York, 1960, pp. 297–298.
5. N. Goodman, "Languages of Art. An Approach to a Theory of Symbols" Hackett Publ. Co. Inc. Indianapolis, 1976, p. 33.

6. N. Anand, J. S. Bundra and S. Ranganathan, "Art in Organic Synthesis", 2nd ed., Wiley, New York, 1988.
7. R. Hoffmann, *Am Sci.* 1988, **76**, 389–391; 604–605; 1989, **77**, 177–178; 330–332.
8. R. Hoffmann and P. Laszlo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 1–16.
9. G. A. Olah, *J. Org. Chem.* 2001, **66**, 5943–5957.
10. G. A. Olah, "A Life of Magic Chemistry. Autobiographical Reflections of a Nobel Prize Winner", Wiley-Interscience, New York, 2001, pp. 61, 75.
11. M. Banciu and A. T. Balaban, "C. D. Nenitzescu: His Life and His Work" (in Roumanian), Editura Academiei Romane, Bucharest, 1995.
12. A. T. Balaban and M. Banciu, *Chem. Intelligencer*, **1999**, 36–40.
13. G. Pólya and R. C. Read, "Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs and Chemical Compounds", Springer-Verlag, New York, 1987.
14. A. T. Balaban, *Studii si cercetari chim., Acad. R. P. Roumania*, 1959, **7**, 257–295 (in Roumanian).
15. A. T. Balaban, A. Barabas and A. Arsene, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2721–2724; A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv and E. Romas, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 3917–3923; A. Arsene, A. T. Balaban, I. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv and C. N. Rentea, *Spectrochimica Acta*, 1967, **23A**, 1373–1383; A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv, M. Roman and E. Romas, *Rev. Roum. Chim.*, 1970, **15**, 635–653.
16. A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.*, 1966, **11**, 1097–1116; 1970, **15**, 463–485.
17. A. T. Balaban, M. Banciu and V. Ciorba, "Annulenes, Benzo-, Hetero-, Homo-Derivatives and Their Valence Isomers", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986, 3 volumes.
18. A. T. Balaban, *Pure Appl. Chem.* 1980, **52**, 1409–1429; 1982, **54**, 1075–1096.
19. A. T. Balaban and F. Harary, *Rev. Roum. Chim.*, 1967, **12**, 1511–1515; A. T. Balaban, D. Farcasiu and F. Harary, *J. Labelled Compounds*, 1970, **6**, 211–223; R. W. Robinson, F. Harary and A. T. Balaban, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 355–361; A. T. Balaban, E. M. Palmer and F. Harary, *Rev. Roum. Chim.*, 1977, **22**, 517–523.
20. A. T. Balaban and F. Harary, *Tetrahedron*, 1968, **24**, 2505–2516.
21. K. Balasubramanian, J. J. Kauffman, W. S. Koski and A. T. Balaban, *J. Computational Chem.*, 1980, **1**, 149–157.
22. A. T. Balaban and F. Harary, *J. Chem. Documentation*, 1971, **11**, 258–259.
23. A. T. Balaban, M. Barasch and S. Marcus, *Math. Chem. (MATCH)*, 1979, **5**, 239–261; 1980, **8**, 215–268.
24. A. T. Balaban and I. Tomescu, *Math. Chem. (MATCH)*, 1983, **14**, 155–182; 1985, **17**, 91–120; *Croatica Chem. Acta*, 1984, **57**, 391–404.
25. A. T. Balaban (editor): "Chemical Applications of Graph Theory" Academic Press, London, 1976.
26. A. T. Balaban, in "Chemical Graph Theory. Introduction and Fundamentals" (eds. D. Bonchev and D. H. Rouvray), Abacus Press – Gordon and Breach, New York, 1991, p. 177–234.

27. D. H. Rouvray and A. T. Balaban, in "Applications of Graph Theory", (eds. R. J. Wilson and L. W. Beineke), Academic Press, London, 1979, p. 177–221.
28. A. T. Balaban, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1995, **35**, 339–350; 1997, **37**, 645–650.
29. A. T. Balaban, *Annals Discrete Math.*, 1993, **55**, 109–126. Reprinted in "Quo Vadis, Graph Theory?" (eds. J. Gimbel, J. W. Kennedy and L. V. Quintas), North Holland, Amsterdam, 1993.
30. A. T. Balaban, D. Farcasiu and R. Banica, *Rev. Roum. Chim.*, 1966, **11**, 1205–1227.
31. A. T. Balaban, in "Graph Theoretical Approaches to Chemical Reactivity", (eds. D. Bonchev and O. Mekenyan), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1994, pp.137–180.
32. A. T. Balaban (scientific editor): Analytical Control of Radiopharmaceuticals", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1970; "Radioisotope Production" (Proceedings of an IAEA Regional Meeting, Sao Paulo, October 1969), IAEA, Vienna, 1970; V. Iya, J. C. Maynard, A. T. Balaban and A. R. Palmer (editors): "Radioisotope Production and Quality Control", Tech. Reports Series No. 128, IAEA, Vienna, 1971.
33. A. T. Balaban, I. Galateanu, G. Georgescu and L. Simionescu, "Labelled Compounds and Radio-pharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine", Ed. Academiei Bucharest, 1979, (in Roumanian). Expanded English version: Wiley, Chichester, 1988.
34. A. T. Balaban, *J. Combinatorial Theory, Ser. B*, 1972, **12**, 1–5.
35. A. T. Balaban, *Rev. Roum. Math. Pures Appl.*, 1973, **18**, 1033–1043; A. T. Balaban and D. Babic, *Math. Reports*, 2000, **2**, 269–274.
36. N. Hartsfield and G. Ringel, "Pearls in Graph Theory, Comprehensive Introduction, Revised and Augmented", Academic Press, Boston, pp. 79–81.
37. T. Pisanski, M. Boben, D. Marusic, A. Orbanic and A. Graovac, to appear.
38. O. Ivanciuc and A. T. Balaban, in "Encyclopedia of Computational Chemistry" (eds. P.v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III and P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, pp. 1169–1190, 1998.
39. H. Wiener, *J. Am. Chem. Soc.* 1947, **69**, 17–20.
40. H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, **44**, 2332–2330.
41. A. T. Balaban, *Theor. Chim. Acta*, 1979, **53**, 355–375.
42. A. T. Balaban and I. Motoc, *Math. Chem. (MATCH)*, 1979, **5**, 197–218.
43. A. T. Balaban, I. Motoc, D. Bonchev and O. Mekenyan, in "Steric Effects in Drug Design", (eds. M. Charton and I. Motoc), *Topics Curr. Chem.*, 1983, **114**, 21–55, Springer, Berlin.
44. M. Randic, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 6609–6615.
45. L. B. Kier and L. H. Hall, "Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research", Academic Press, New York, 1976; "Molecular Connectivity in Structural Activity Analysis", Wiley, New York, 1986; "Molecular Structure Activity Description. The Electrotopolological State", Academic Press, San Diego, 1999.

46. A. T. Balaban, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **80**, 399–404.
47. A. T. Balaban, *Pure Appl. Chem.*, 1983, **55**, 199–206.
48. A. T. Balaban, N. Ionescu-Pallas and T. S. Balaban, *Math. Chem. (MATCH)*, 1985, **17**, 121–146.
49. A. T. Balaban, N. Joshi, L. B. Kier and L. H. Hall, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1992, **32**, 233–237; A. T. Balaban, L. B. Kier and N. Joshi, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1992, **32**, 237–244; *Math. Chem. (MATCH)*, 1992, **28**, 13–27; A. T. Balaban, S. C. Basak, T. Colburn and G. D. Grunwald, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, **34**, 1118–1121; S. C. Basak, D. Mills, A. T. Balaban, and B. D. Gute, *ibid.*, 2001, **41**, 671–678.
50. A. T. Balaban, *SAR QSAR Environ. Res.* 1998, **8**, 1–21; D. Bonchev, W. A. Seitz, C. F. Mountain and A. T. Balaban, *J. Med. Chem.*, 1994, **37**, 2300–2307; N. Voiculetz, A. T. Balaban, I. Niculescu-Duvaz and Z. Simon, “Modeling of Cancer Genesis and Prevention”, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990.
51. A. T. Balaban, in “The Encyclopedia of Analytical Chemistry” (Editor-in-Chief R. A. Meyers), Wiley, Chichester, 2000.
52. A. T. Balaban, A. Chiriac, I. Motoc and Z. Simon, “Steric Fit in Quantitative Structure Activity Relations”, Lecture Notes in Chemistry No. 15, Springer, Berlin, 1980; A. T. Balaban, in “QSAR/QSPR Studies by Molecular Descriptors” (ed. M. Diudea), Huntington, New York, 2000.
53. V. J. Agrawal, R. Sharma, and P. V. Kjadikar, *Bioorg. Med. Chem.* 2002, in press.
54. G. Grassy, B. Calas, A. Yasri, R. Lahana, J. Woo, S. Yier, M. Kaczorek, R. Floc’h, and R. Buelow, *Nature Biotechnol.* 1998, **16**, 748–752.
55. C. I. Bermudez, A. E. Daza, and E. Andrade, *J. theor. Biol.* 1999, **197**, 193–205.
56. D. R. Flower, *J. Mol. Graphics Model.* 1998, **16**, 239–253.
57. A. T. Balaban and T. S. Balaban, *J. chim. phys.* 1992, **89**, 1735–1745; A. T. Balaban, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1992, **32**, 23–28.
58. A. T. Balaban and T. S. Balaban, *J. Math. Chem.* 1991, **8**, 383–397.
59. P. A. Filip, T. S. Balaban and A. T. Balaban, *J. Math. Chem.*, 1987, **1**, 61–83.
60. S. C. Basak, D. Mills, B. D. Gute, G. D. Grunwald, and A. T. Balaban, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2000, **40**, 891–898.
61. J. Devillers and A. T. Balaban (editors), “Topological Indices and Related Descriptors in QSAR and QSPR”. Gordon and Breach, Reading, UK, 1999.
62. A. T. Balaban, C. C. Rentea and E. Ciupitu, *Rev. Roum. Chim.*, 1968, **13**, 231–247.
63. R. Smalley, in “Les Prix Nobel, 1996”, Almquist & Wiskell International, Stockholm, 1997, pp. 233–255.
64. R. F. Curl Jr., *ibid.*, pp. 159–184.
65. H. W. Kroto, *ibid.*, pp. 187–231; *Nature*, 1987, **329**, 529–531.
66. T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein and G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 1113–1127.

67. K. M. Merz Jr., R. Hoffmann and A. T. Balaban, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 6742–6751.
68. A. T. Balaban, D. J. Klein and C. A. Folden, *Chem. Phys. Lett.* 1994, **217**, 266–270.
69. A. T. Balaban and D. J. Klein, *Carbon*, 1997, **35**, 247–251.
70. A. T. Balaban, D. J. Klein and W. A. Seitz, *Internat. J. Quantum Chem.*, 1996, **60**, 1065–1068.
71. A. T. Balaban, D. J. Klein and X. Liu, *Carbon*, 1994, **32**, 357–359.
72. M. Ge and K. Sattler, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 220, 192–196.
73. D. Babic, A. T. Balaban and D. J. Klein, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1995, **35**, 515–526; A. T. Balaban, X. Liu, D. J. Klein, D. Babic, T. G. Schmalz, W. A. Seitz and M. Randic, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1995, **35**, 396–404, erratum, *ibid.* 1997, **37**, 630.
74. A. T. Balaban, *Math. Chem. (MATCH)*, 1996, **33**, 25–33; *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1996, **105**, 383–389.
75. A. T. Balaban, *Comput. Maths. Applic.*, 1986, **12B**, 999–1020. Reprinted in “Symmetry Unifying Human Understanding”, ed. I. Hargittai, Pergamon Press, New York, 1986, pp.999–1020. An earlier account of graph symmetry was another book chapter in “Chemical Group Theory. Introduction and Fundamentals” (eds. D. Bonchev and D. H. Rouvray), Gordon and Breach Publishers, New York, 1994.
76. A. T. Balaban, *Computers Math. Applic.*, 1989, **17**, 397–416. Reprinted in “Symmetry II” (ed. I. Hargittai, Pergamon Press, Oxford, 1989).
77. A. T. Balaban, in “Theoretical Organic Chemistry” (ed. C. Parkanyi), Elsevier, Amsterdam, 1998, pp. 381–404.
78. A. T. Balaban (editor), “From Chemical Topology to Three-Dimensional Geometry”, Plenum Publishing Corporation, New York, 1997.
79. C. D. Nenitzescu and A. T. Balaban, *Chem. Ber.*, 1958, **91**, 2109–2116
80. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu: “Dehydrogenating Condensations of Aromatics (Scholl and Related Reactions)”, in “Friedel-Crafts and Related Reactions”, editor G. A. Olah, Wiley-Interscience, New-York, 1964, vol. 2, pp. 979–1047.
81. E. Cioranescu, L. Barladeanu, A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 359–361.
82. A. T. Balaban, I. Bally, P. T. Frangopol, M. Bacescu, E. Cioranescu and L. Barladeanu, *Tetrahedron*, 1963, **19**, 169–176; P. T. Frangopol, A. T. Balaban, L. Barladeanu and E. Cioranescu, *Tetrahedron*, 1961, **16**, 59–67; A. T. Balaban, L. Barladeanu, I. Bally, P. T. Frangopol, M. Mocanu, and Z. Simon, *Tetrahedron*, 1963, **19**, 2199–220; I. Schiketanz, D. Istrati, C. Deleanu, C. Draghici and A. T. Balaban, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1997, **62**, 769–780.
83. I. Schiketanz, A. T. Balaban and E. Cioranescu, *Rev. Roum. Chim.*, 1982, **27**, 1125–1129; I. Schiketanz, D. Istrati, C. Draghici and A. T. Balaban, *ibid.* 1999, **44**, 137–142.

84. C. Rullière J. Jousot-Dubien, J. Bellocq and A. T. Balaban, *J. chim. phys.*, 1978, **75**, 961–968.
85. A. T. Balaban and D. Farcasiu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1958–1961.
86. A. T. Balaban, D. Farcasiu, V. A. Koptug, I. S. Isaev, M. I. Gorfinkel and A. I. Rezvukhin, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 4757–4759.
87. A. T. Balaban, M. D. Gheorghiu, A. Schiketanz, and A. Necula, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 734–735; M. D. Gheorghiu, A. Schiketanz, A. Necula and A. T. Balaban, in "Synthesis and Applications of Isotopically Labelled Compounds 1988", Proc. 3rd Internat. Symp. Innsbruck (eds. T. A. Baillie and J. R. Jones), Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 689–692.
88. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.*, 1959, **625**, 66–73.
89. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.*, 1959, **625**, 74–88.
90. A. T. Balaban, *Chem. Intelligencer*, **1998**, 55–56.
91. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3553–3560.
92. P. F. G. Prail and Whitear, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3573–3577.
93. A. T. Balaban, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 91–94; **1968**, 4643–4644; *Comptes rendus*, 1963, **256**, 4041–4043; 4239–4242; A. T. Balaban, A. R. Katritzky and B. Semple, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 4001–4008; D. Farcasiu, A. Vasilescu and A. T. Balaban, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 681–685; A. T. Balaban and A. Bota, *Org. Prep. Proc. Internat.*, 1982, **14**, 31–38; C. Uncuta, I. Paun, A. Ghitescu, C. Deleanu, T. S. Balaban, F. Chiraleu, M. D. Gheorghiu and A. T. Balaban, *Tetrahedron Lett.* 1990, **31**, 5645–5648.
94. C. D. Nenitzescu and A. T. Balaban: "Aliphatic Acylation", in "Friedel-Crafts and Related Reactions", editor G. A. Olah, Wiley-Interscience, New-York, 1964, vol. 3, p.1033–1152.
95. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Org. Synth.*, 1964, **44**, 98–103. Reprinted in *Org. Synth. Coll. Vol. 5*, 1106–1108 (1973).
96. A. T. Balaban and A. J. Boulton, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 5, 1112–1113, 1114–1116 (1973).
97. A. Dinculescu and A. T. Balaban, *Org. Prep. Proc. Internat.*, 1982, **14**, 39–44.
98. A. Dinculescu and A. T. Balaban, *Org. Prep. Proc. Internat.*, 1984, **16**, 407–410.
99. T. S. Balaban, A. Dinculescu and A. T. Balaban, *Org. Prep. Proc. Internat.*, 1988, **20**, 289–292.
100. A. T. Balaban, V. E. Sahini and E. Keplinger, *Tetrahedron*, 1960, **9**, 163–174.
101. A. T. Balaban, G. D. Mateescu and M. Elian, *Tetrahedron*, 1962, **18**, 1083–1094.
102. A. T. Balaban, G. R. Bedford and A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1646–1649.
103. A. T. Balaban and V. Wray, *Z. Naturforsch.*, 1975, **30b**, 654–655; *Org. Magnetic Resonance*, 1987, **9**, 16–22.
104. A. M. Duffield, C. Djerassi and A. T. Balaban, *Org. Mass Spectrometry*, 1971, **5**, 87–93.
105. E. Gard and A. T. Balaban, *J. Electronal. Chem.*, 1962, **4**, 48–50.

106. C. Rullière, A. Declémy and A. T. Balaban, *Canad. J. Phys.*, 1985, **63**, 191–194.
107. A. T. Balaban, M. Mocanu, and Z. Simon, *Tetrahedron*, 1964, **20**, 119–130; A. T. Balaban and M. Paraschiv, *Rev. Roum. Chim.*, 1974, **19**, 1731–1734; S. Badilescu and A. T. Balaban, *Spectrochim Acta.*, 1976, **32A**, 1311–1318.
108. A. T. Balaban, A. Dinculescu, H. N. Koutrakis and F. Chiraleu, *Tetrahedron Letters*, **1979**, 437–430; A. T. Balaban, A. Dinculescu, F. Iordache, F. Chiraleu and D. Patrascioiu, *Chem. Scripta*, 1981, **18**, 230–232.
109. A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii and W. Schroth, "Pyrylium Salts. Syntheses, Reactions and Physical Properties", *Adv. Heterocyclic Chem., Suppl. Vol. 2* (ed. A. R. Katritzky), Academic Press, New York, 1982.
110. A. T. Balaban, in "New Trends in Heterocyclic Chemistry", (eds. R. B. Mitra, N. R. Ayyangar, V. N. Gogte, R. M. Acheson and N. Cromwell), Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 79–111; A. T. Balaban, in "Organic Synthesis: Modern Trends" (Proc. 6th IUPAC Internat. Symp. on Organic Synthesis, Moscow), (ed. O. Chizov), Blackwell, Oxford, 1987, p. 263–274.
111. W. Schroth and A. T. Balaban, in "Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)", vol. E7b, Heterarene II (Teil 2), (ed. R. P. Kreher), G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
112. T. S. Balaban and A. T. Balaban, in "Science of Synthesis. Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations", (ed. E. J. Thomas), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003, vol. 14, pp. 11–200.
113. A. T. Balaban, in "Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis", (L. A. Paquette, ed.), Wiley, New York, 1996, pp. 5224–5227; 5407–5411.
114. J. M. Risley, R. I. Van Etten, C. Uncuta and A. T. Balaban, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 7836–7840.
115. F. Hampel, D. Willem, P. von R. Schleyer and A. T. Balaban, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 6799–6806.
116. A. T. Balaban, C. Uncuta and F. Chiraleu, *J. Labelled Comp. Radiopharm.*, 1982, **19**, 783–794; A. T. Balaban, M. D. Gheorghiu and T. S. Balaban, *ibid.* 1983, **20**, 1097–1104.
117. A. T. Balaban, *J. Labelled Comp. Radiopharm.* 1981, **18**, 1621–1632.
119. A. T. Balaban, I. I. Stanoiu and F. Chiraleu, *Chem. Commun.* **1976**, 984–985
120. A. T. Balaban, A. Bota, D. C. Oniciu, G. Klatte, C. Roussel and J. Metzger, *J. Chem. Res.*, **1982**, (S) 44–45; (M) 559–583.
121. A. T. Balaban, in "Water and Ions in Biological Systems", Proc. 2nd Internat. Conf. Bucharest, 1982 (eds. A. Pullman, V. Vasilescu and L. Packer), Plenum Press, New York, 1985, pp. 655–663; A. T. Balaban, in "Synthesis and Applications of Isotopically Labelled Compounds" (eds. W. P. Duncan and A. B. Susan), Proc. Internat. Symp. Kansas City 1982, Elsevier, Amsterdam, 1983, pp. 237–242.
122. A. T. Balaban, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5055–5056.

123. T. S. Balaban, C. Uncuta, M. D. Gheorghiu and A. T. Balaban, *Tetrahedron Lett.* 1985, **26**, 4669–4672.
124. C. Uncuta, T. S. Balaban, M. D. Gheorghiu, L. Stanescu, A. Petride and A. T. Balaban, *Tetrahedron Lett.* 1985, **26**, 4673–4676.
125. A. T. Balaban, *Org. Prep. Proced. Internat.*, 1977, **9**, 125–130.
126. A. T. Balaban, I. Ghiviriga, E. W. Czerwinski, P. De, and R. Faust, *J. Org. Chem.* 2004, **69**, 536–542.
127. A. T. Balaban, E. Romas and C. C. Rentea, *Tetrahedron*, 1966, 1–5.
128. T. Welton, *Chem. Rev.* 1999, **99**, 2071–2083.
129. J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Clean Products & Processes*. 1999, **1**, 223–236.
130. P. Wasserscheidt and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 3772–3789.
131. A. T. Balaban, M. Cravey and I. Ghiviriga, *Heterocyclic Commun.*, 1994, **1**, 17–22.
132. A. T. Balaban, W. A. Seitz, M. A. Ilies, M. Wentz, and R. E. Garfield, U. S. Pat. Appl. 60/304,249 (July 10, 2001): Novel Pyridinium cationic lipids as transfection agents.
133. M. A. Ilies and A. T. Balaban, *Exp. Opin. Ther. Patents*, 2001, **11**, 1729–1752; M. A. Ilies, W. A. Seitz and A. T. Balaban, *Curr. Pharm. Design*, 2002, **8**, 2441–2473; M. A. Ilies, W. A. Seitz, M. T. Caproui, M. Wentz, R. E. Garfield, and A. T. Balaban, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2645–2655; M. A. Ilies, W. A. Seitz, I. Ghiviriga, B. H. Johnson, A. Miller, E. B. Thompson, and A. T. Balaban, *J. Med. Chem.* 2004, **47**, 3744–375; M. A. Ilies, B. H. Johnson, F. Makori, A. Miller, W. A. Seitz, E. B. Thompson, and A. T. Balaban, *Archives Biochem. Biophys.* 2005, **435**, 217–226; M. A. Ilies, W. A. Seitz, B. H. Johnson, E. L. Ezell, A. L. Miller, E. B. Thompson, and A. T. Balaban, *J. Med. Chem.* 2006, **49**, 3872–3887.
134. V. Dragutan, A. T. Balaban and M. Dimonie, “Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins”, Ed. Academiei Bucharest, 1981, 254 pages (in Roumanian); Expanded English version: Wiley, Chichester, 1985, 545 pages.
135. K. J. Ivin, “Olefin Metathesis”, Academic Press, New York, 1983; K. J. Ivin and J. C. Mol, “Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, Academic Press, London, 1997.
136. V. Dragutan, I. Dragutan, and A. T. Balaban, *Platinum Metals Rev.* 2000, **44**, 58–66; 112–118; 168–172; 2001, **45**, 155–163.
137. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Marculescu and I. Bally, *Tetrahedron*, 1961, **13**, 258–267.
138. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Frangopol and N. Negoita, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 4661–4676; A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.*, 1971, **16**, 725–737; R. Istratiu, I. Pascaru and A. T. Balaban, *Z. Naturforsch.*, (**B**), 1973, **28b**, 543–544.
139. M. S. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 3353.
140. R. Merenyi, Z. Janousek, and H. G. Viehe, in H. G. Viehe, Z. Janousek, and R. Merenyi, “Substituent Effects in Radical Chemistry”, NATO ASI Series C, vol. 189, Reidel, Dordrecht, 1986, pp. 301–324.

141. H. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella, and Z. Janousek, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* 1979, **18**, 917.
142. R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky, and F. Soti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1974**, 1422.
143. A. T. Balaban, M. T. Caproiu, N. Negoita and R. Baican, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4091-4094; *Tetrahedron*, 1977, **33**, 2249-2253; M. T. Caproiu, M. Elian, N. Grecu, N. Negoita and A. T. Balaban, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1983**, 591-594; A. T. Balaban, U. Bologa, M. T. Caproiu, N. Grecu, N. Negoita and R. I. Walter, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1983, **92**, 617.
144. A. T. Balaban, I. Pascaru and F. Cuiban, *J. Magn. Reson.*, 1972, **7**, 241-246.
145. A. T. Balaban, N. Negoita and I. Pascaru, *Rev. Roum. Chim.*, 1971, **16**, 721-723; A. T. Balaban, N. Negoita and R. Baican, *J. Magn. Reson.*, 1973, **9**, 1-7; A. T. Balaban, E. U. Würthwein and P. von R. Schleyer, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 405-408.
146. A. T. Balaban, R. E. Garfield, M. J. Lesko and W. A. Seitz, *Org. Prep. Proc. Internat.* 1998, **30**, 439-446.
147. R. E. Garfield, A. T. Balaban, W. A. Seitz, D. J. Klein and M. Lesko, U. S. Patent 5,698,738 (Dec. 16, 1997): N-Nitroso-N-substituted hydroxylamines as nitric oxide donors.
148. R. E. Garfield, A. T. Balaban and W. E. Seitz, U. S. Patent 5,869,539 (Feb. 9, 1999); Emulsions of perfluoro compounds as solvents for nitric oxide (NO).
149. W. A. Seitz, R. E. Garfield, A. T. Balaban, and R. J. Stewart, U. S. Patent 6,103,275 (Aug. 5, 2000): Systems and methods for topical treatment with nitric oxide.

Blaskó Gábor

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

BIOLÓGIAILAG AKTÍV TERMÉSZETES SZERVES ANYAGOK ÉS ANALOGONJAIK SZERKEZETFELDERÍTÉSE ÉS SZTEREOSZELEKTÍV SZINTÉZISE

Elhangzott 2001. október 16-án

Bevezetés

A természetes szerves anyagok szerkezetfelderítésére és szintézisére irányuló kutatások Magyarországon hosszú történeti időre tekinthetnek vissza. Zemplén Géza vezetésével 1913-ban alapították meg a Budapesti Műszaki Egyetemen a Szerves Kémiai Tanszéket, amely elsősorban a szénhidrátok és glikozidok szerkezetvizsgálatával, illetve szintézisével foglalkozott. A Zemplén-iskola legkiválóbb képviselői az iskolateremtő szellemiségét Magyarországon több kutatóhelyen folytatták, mint pl. Szántay Csaba a Budapest Műszaki Egyetemen, Bognár Rezső a Kossuth Lajos Tudományegyetemen Debrecenben és Fodor Gábor a Szegedi Egyetemen. Számomra megadatott, hogy a Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén működő MTA Alkaloidkémiai Kutatócsoportban kezdhettem kutatói pályafutásomat Szántay Csaba és Tőke László irányításával.

Az alkaloidkémia mint tudományág közel kétszáz éves múltta tekint vissza. Kezdeté igen pontosan meghatározható, mivel az a morfin tiszta

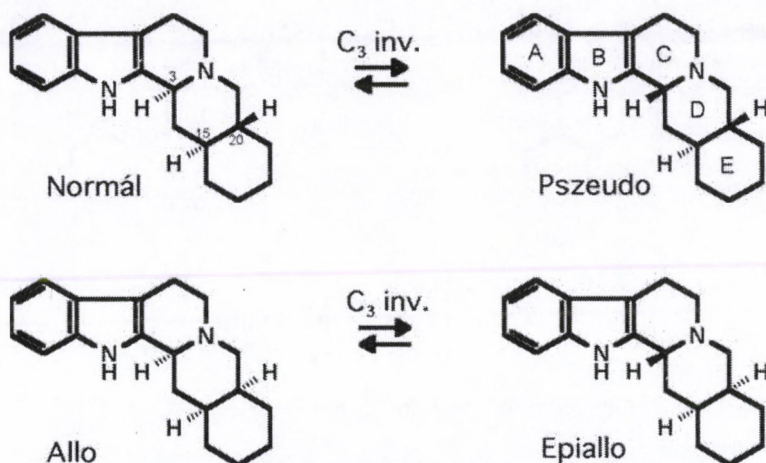
kristályos formában való izolálásához kötődik, melyet Sertürner hajtott végre 1806-ban. A múlt század első felében a természetes anyagok és ezen belül az alkaloidok esetében is a szerkezetfelderítés volt az elsődleges feladat, szintézisükre irányuló munka is elsősorban szerkezetigazoló jellegű volt. A természetben nagy számban előforduló alkaloidok az igen korán felismert előnyös gyógyászati felhasználásuk miatt – lásd a fájdalomcsillapító hatású morfint, a vérnyomáscsökkentő rezerpint, a malária ellen használt kinint és tumorelleses hatású camphotecint, illetve taxolt – igen hamar a gyógyszerkutatás érdeklődési körének középpontjába kerültek. Ezért a szintézisek célkitűzése is megváltozott, mert vagy az értékes gyógyhatású alkaloidot kellett ipari szintézisúton nagy mennyiségben hozzáférhetővé tenni, vagy a természetes molekulát mint a biológiai hatás nyomravezetőjét tekintették, és megpróbálták a szintetikus analogonok között még hatékonyabb, kevesebb mellékhatással rendelkező gyógyszer-molekulát előállítani.

A BME Szerves Kémiai Tanszékén működő MTA Alkaloidkémiai Kutatócsoportban, majd az MTA Központi Kémiai Kutatóintézetben, valamint külföldi tanulmányútjaim és munkavállalásaim alatt a Pennsylvania State Universityn Maurice Shamma professzor laboratóriumában, illetve a University of Illinois at Chicagón Geoffrey Cordell intézetében mindvégig a természetes szerves anyagok izolálásával, szerkezetfelderítésével és szintézisével foglalkoztam, s az ezeken a munkahelyeken elért eredményekről kívánok beszámolni az alábbiakban.

Johimbánvázas alkaloidok szintézise

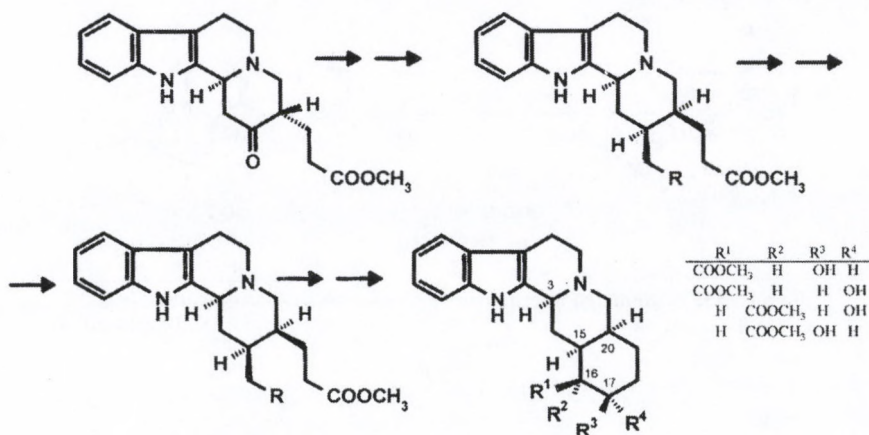
- az allojohimbin és izomerjeinek sztereoszelektív szintézise,
- a johimbin és a β -johimbin enantioszelektív szintézise,
- a dezerpidin sztereoszelektív szintézise, raunescin sztereoizomerek szintézise.

A johimbin és rezerpin alkaloidok pentaciklusos gyűrűrendszerét a váz térbeli felépítésének megjelölése nélkül johimbánváznak nevezzük. A három asszimetriacentrummal rendelkező alapváz nyolc sztereoizomer, azaz négy sztereoizomer racemát alakjában létezhet. Ezek a normál, a pszeudo, az allo és az epiallo racemátok. Páronként C-3 inverzióval egymásba alakíthatók, imminumsóvá történő oxidációval, majd azt követő megfelelő redukcióval. A normál- és a pszeudo-johimbánváz a bennünk lévő D/E transz gyűrűkapcsolat miatt merevített, míg az allo- és epiallojohimbánvázas vegyületekben a D/E cisz gyűrűkapcsolat szék-inverziót is megenged (1. ábra).



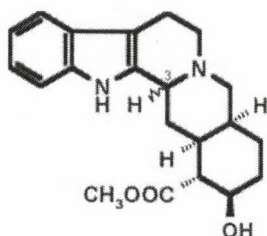
1. ábra. A johimbánváz

Megfelelő indolokínolizin ketonból sztereoszелеktív lépések sorozatával előállítottuk mind a négy lehetséges allojohimbánvázis alkaloid sztereoizomert (2. ábra).

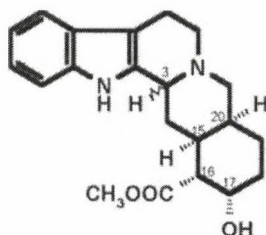


2. ábra. Az allojohimbin és izomerjeinek sztereoszелеktív szintézise

Spektroszkópiai és kromatográfiás összehasonlítások eredményeként megállapítottuk, hogy – az allojohimbin – és ennek megfelelően a 3-epiallojohimbin – térszerkezetét korábban tévesen $16\alpha, 17\beta$ szubsztitúciójának írták le, míg a helyes szerkezet a $16\alpha, 17\alpha$ térszerkezet (3. ábra) [1, 2].



téves szerkezet

3-H: α 3-H: β 

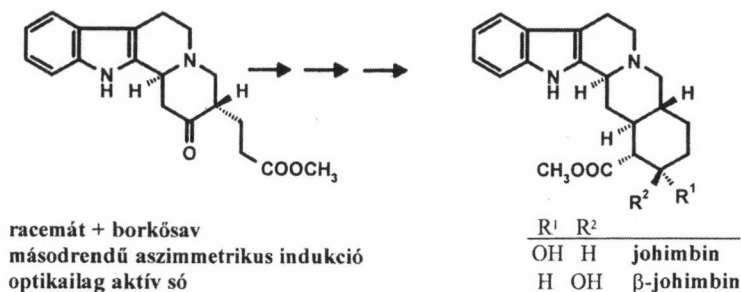
helyes szerkezet

allojohimbin

epiallojohimbin

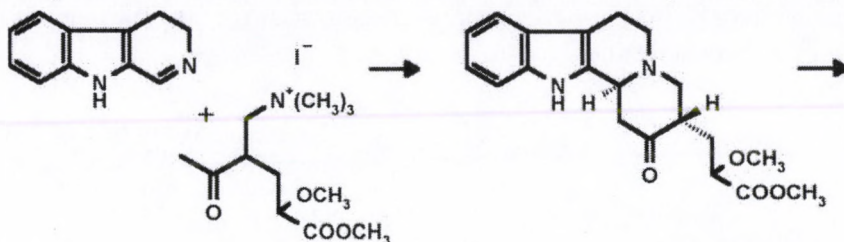
3. ábra. Az allojohimbin és epiallojohimbin térszerkezetének módosítása

Megvalósítottuk a johimbin alkaloidok szintézisére használt tetraciklusos indolokinolizin-keton rezolválását D-borkósavval, majd a másodrendű aszimmetrikus indukció lehetőségeit felhasználva előállítottuk a megfelelő abszolút kiralitással rendelkező kiindulási anyagot, melyből a korábban felhasznált reakciólépésekkel a természetes johimbin, illetve β -johimbin enantiomereket nyertük (4. ábra) [3, 4, 5].

4. ábra. A johimbin és a β -johimbin enantioszelektív szintézise

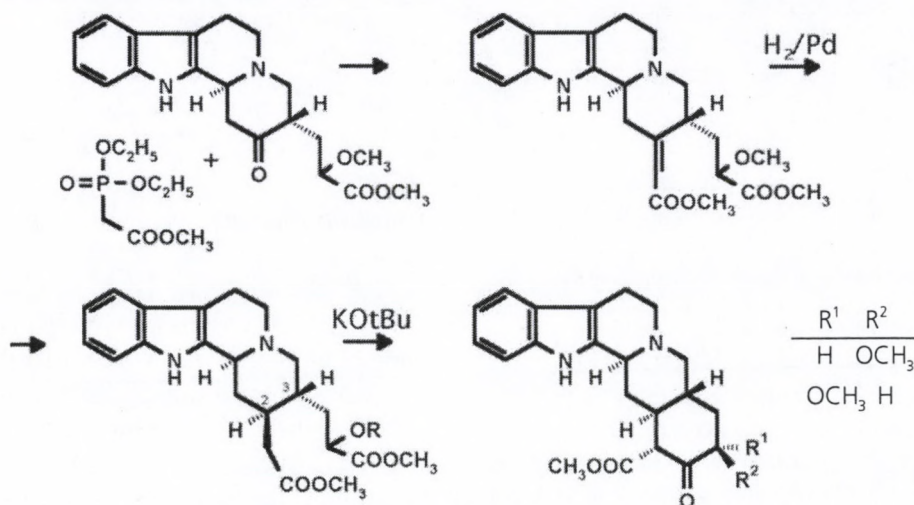
A hat kiralitáscentrummal rendelkező, rezerpin típusú alkaloidokat olyan tetraciklusos kiindulási anyagból kívántuk előállítani, melynek alkalmas oldallánca már tartalmazza a későbbi pentaciklus C-18-oxigén szubsztitúciót, és ily módon jutunk a vérnyomáscsökkentő hatású C-8-metoxi szubsztituenst tartalmazó rezerpin megfelelő C-8-szubsztituátlan analogonjához, a természetben szintén előforduló dezerpindinhez. További célunk volt különböző raunescin sztereoizomerek előállítása is.

A megfelelő tetraciklusos intermediert – korábbi tapasztalataink alapján – 3,4-dihidro- β -karbolinból, valamint acetecetészter és α -metoxi-akrilészter addíciós termékének Mannich-reakcióval kialakított kvaterner jódmetilát reakciójával állítottuk elő két diasztereomer racemát formájában (5. ábra) [6].



5. ábra. Adezerpidinszintézis kiindulási anyagának előállítása

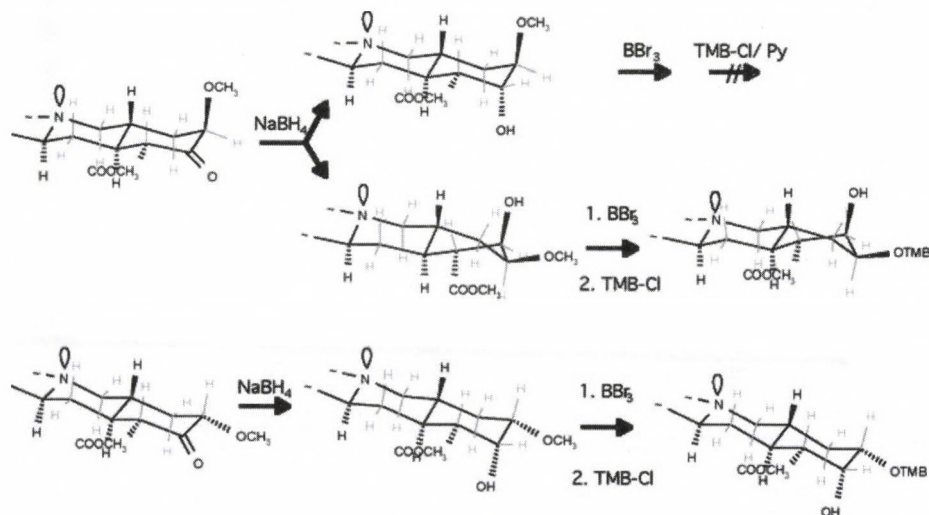
A tetraciklusos keton Witting–Horner reakciója a 3-as kiralitáscentrum retenciójával telítetlen diésztert, majd ennek redukciója a megfelelő 2,3-transz diésztert eredményezte.



6. ábra. Normál johimbánvázas raunescín sztereoizomerek szintézise

A sztereoizomer β -ketoésztereket – melyek egymástól a C-18 szubsztituens térállásában különböztek – elválasztottuk egymástól, és külön-külön $NaBH_4$ -gyel redukáltuk. A C-18-as helyen β térállású metoxicsoportot tartalmazó ketoészter két sztereoizomer alkoholt eredményezett, míg a C-18-as helyen α -térállású metoxicsoportot tartalmazó ketoészter egy alkoholt. Mindhárom alkohol C-18-as metoxiszubsztituensét BBR_3 -mal hasí-

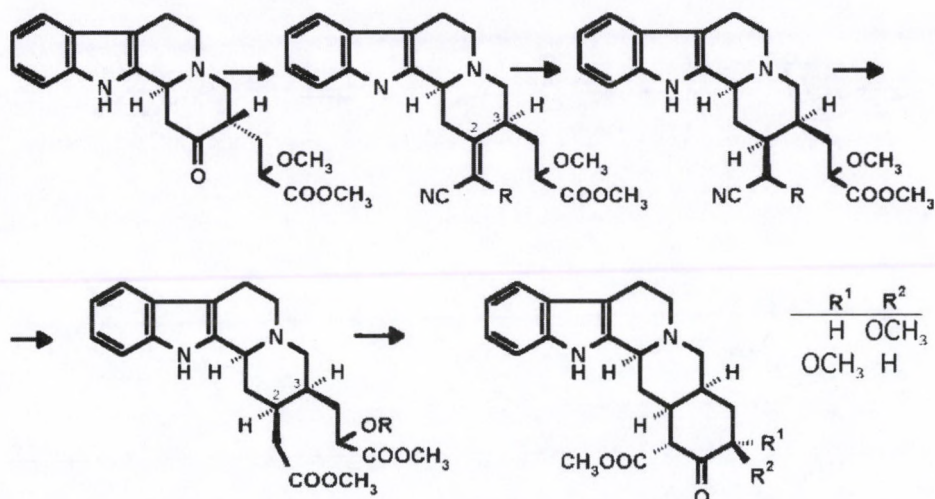
tottuk, a megfelelő dialkoholokhoz jutva. Trimetoxibenzoil-kloriddal piridinben acilezve a termékeket, a sztérikusan jobban megközelíthető C-18-as hidroxilcsoport acileződött – két normál johimbinvázas raunescin sztereoizomert eredményezve. A harmadik diolt, mely mindkét hidroxilcsoportját axiális helyzetben tartalmazta, eliminációs reakciók fellépte miatt nem tudtuk acilezni (7. ábra) [7].



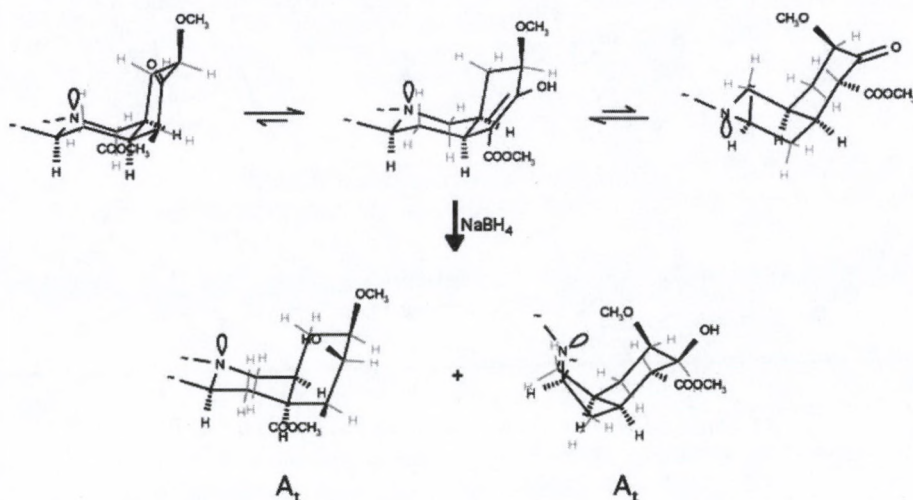
7. ábra. Normál johimbánvázas raunescin sztereoizomerek szintézise

Az allojohimbánvázas raunescin sztereoizomereket szintén a megfelelően szubsztituált tetraciklusos intermedierből állítottuk elő. Szintézisünk első lépése egy Knoevenagel-kondenzáció volt, malondinitrillel vagy ciánecetsav-metilészterrel, mely reakció során szelektív C-3 epimerizáció is végbement, és a C-3 oldallánc β -térállású lett. Ezután NaBH_4 -es redukcióval, hidrolízissel, decarboxilezéssel, majd újra hidrolízissel és észterezéssel a 2-es, 3-as szubsztituenseket rendre cisz helyzetben tartalmazó diésztert kaptunk. Ennek regioszelektív Dieckmann-kondenzációja ismét két β -ketoésztert eredményezett, melyek egymástól a C-18-as szubsztituens térhelyzetében különböztek (8. ábra).

A jól enolizáló β -ketoésztereket külön-külön NaBH_4 -gyel redukáltuk, és az egyikből két izomer, a másiból pedig három izomer alkoholt kaptunk, melyeket elválasztottuk egymástól, és spektroszkópiailag jellemeztünk (9. és 10. ábra).

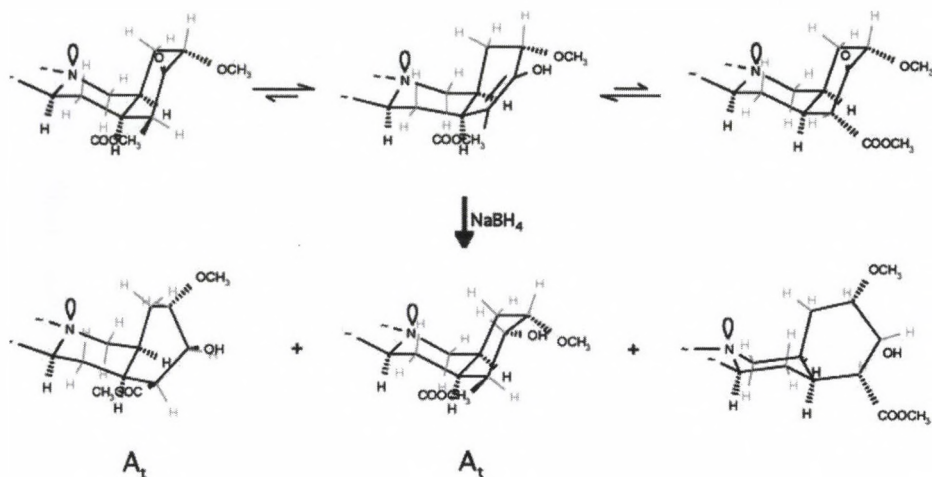


8. ábra. Allojohimbánvázis raunescin sztereoiszomer szintézise

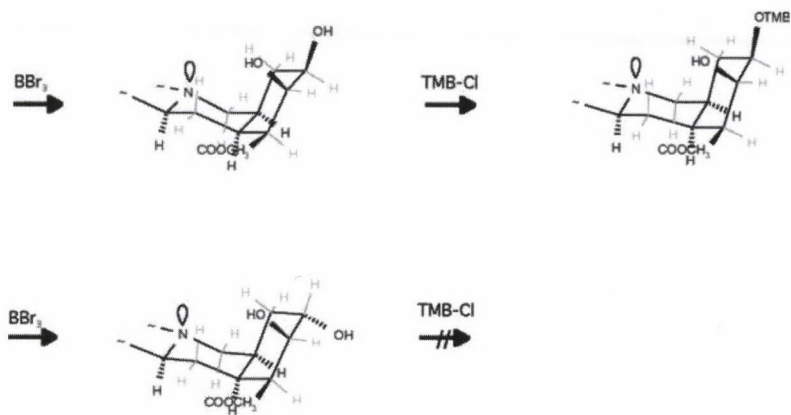


9. ábra. Allojohimbánvázis raunescin sztereoiszomer szintézise

A főtermék 18-metoxi-17-hidroxi vegyületeket BBr₃-os éterhasításnak vetettük alá, és a kapott diolokat trimetoxibenzoilkloriddal acileztük. Így módon egy új allojohimbánvázis raunescin analogont sikerült előállítanunk, az allojohimbánvázis diaxiális diol acilezése ez esetben sem sikerült, eliminációs reakciók fellépése miatt (11. ábra).

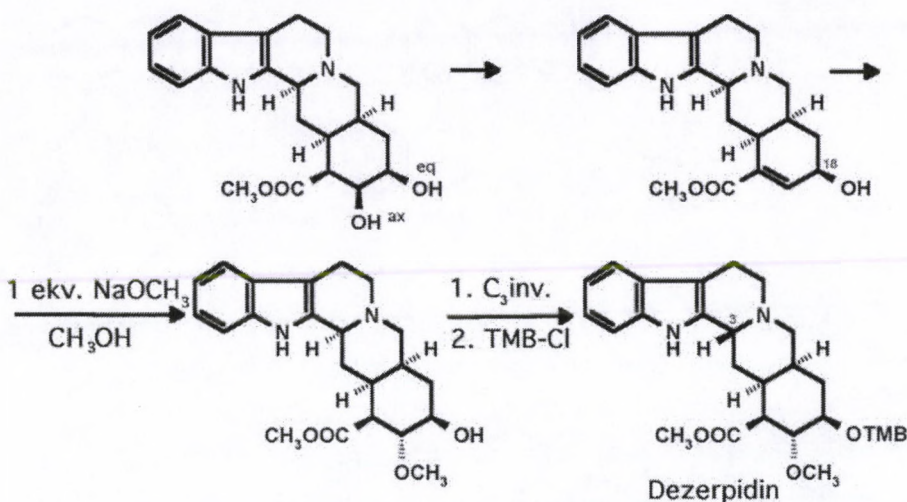


10. ábra. Allojohimbánvázis raunescin sztereoiszomer szintézise



11. ábra. Allojohimbánvázis raunescin sztereoiszomer szintézise

Végezetül a megfelelő C-18 β hidroxivegyületből kíméletes körülmények között vízeliminációt hajtottunk végre, majd a C16–17 kettős kötést és C-18 hidroxilcsoportot tartalmazó intermedierre, egy metanol addícióját valósítottuk meg, melynek eredményeként kialakult az allojohimbánvázis a C-16 β metox-karbonil, C-17 α metoxi – C-18 β hidroxil szubsztitúció, mely triekvatoriális térállás megfelelt a természetes dezerpidin szubsztitúciójának, melyet trimetoxibenzoilkloridos acilezéssel és C-3 inverzióval lehetett elérni (12. ábra) [8].



12. ábra. Dezerpidin szintézise

Izokinolinvázás alkaloidok

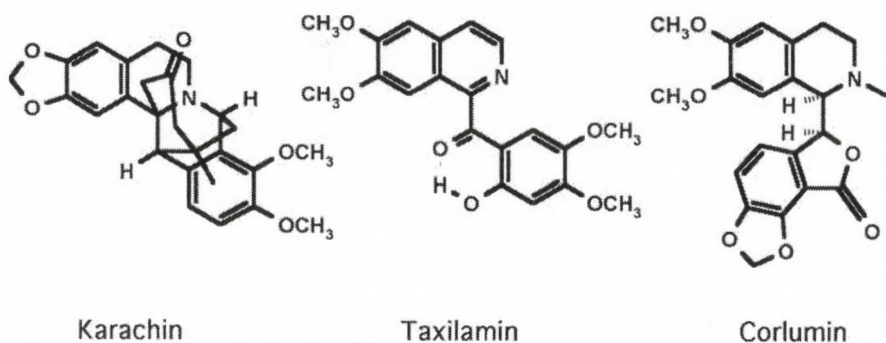
- új izokinolinvázás alkaloidok: karachin, taxilamin, corlumin,
- ftalidizokinolin és secoftalidizokinolin alkaloidok transzformációi,
- idenobenzazepinvázás alkaloidok izolálása, szerkezetfelfedezése és szintézise,
- az idenobenzazepin–spirobenzilizokinolin váztranszformáció.

A Pennsylvania Állami Egyetemen új alkaloidok izolálásával, szerkezetfelfedezéssel, kémiai tulajdonságaik megismerésével foglalkoztam, valamint szintézisükkel, melyek közül a legtöbb az adott alkaloid első szerkezetigazoló szintézise volt.

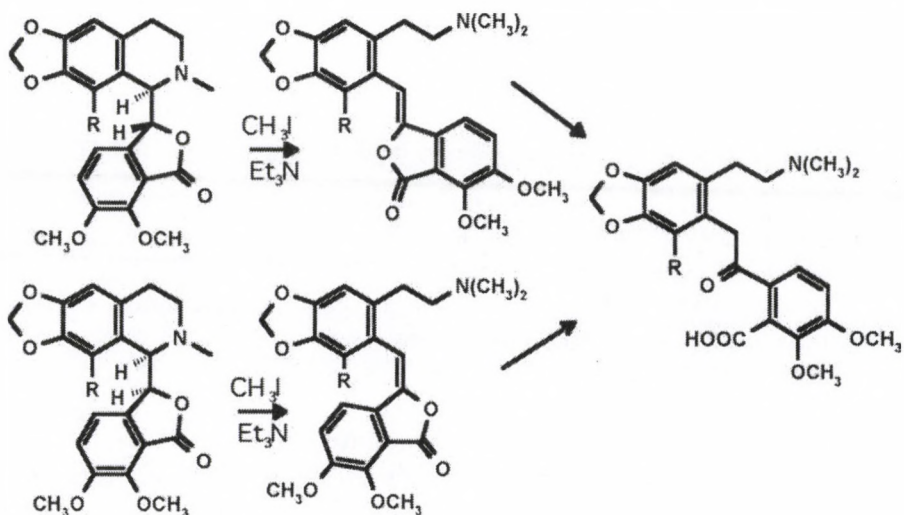
Jelentős eredmény volt a karachin és a taxilamin izolálása a *Berberis aristata* DC-ből, valamint a (-)-corlumin izolálása a *Fumaria parviflora* Lam.-ból és ezen új alkaloidok szerkezetigazolója (13. ábra) [9, 10, 11].

Körültekintően vizsgáltuk a ftalidizokinolin és a szekoftalidizokinolin alkaloidok kémiáját, biogenezisét, természetben végbemenő katabolizmusát, és felfedítettük a térszerkezetük és konformációjuk közötti összefüggéseket is (14. ábra) [12, 13, 14, 15, 16].

A Pennsylvania Állami Egyetemen elért eredmények közül kiemelkedik egy új alkaloidcsalád, az idenobenzazepin vázas alkaloidok felfedezése, mely egy új – a természetben addig az ideig nem ismert – gyűrűrendszerű



13. ábra. Új izokinolinvázas alkaloidok izolálása és szerkezetfederatione

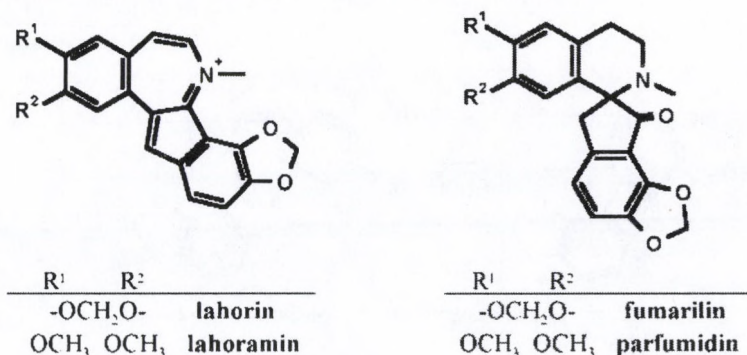


14. ábra. Ftalidizokinolin és secoftalidizokinolin alkaloidok kémiaja

alkaloidcsalád volt. Ezen alkaloidok szerkezetigazolását, valamint első szintézisüket is elvégeztük.

A *Fumaria parviflora* Lam. leveleiből készített etanolos extraktumból oszlopkromatográfiával, majd preparatív vékonyréteg-kromatográfiával két jellegzetesen sárga színű, az UV lámpa alatt fluoreszkáló anyagot sikerült tisztán elkülönítenünk. A tömegspektrum tanúsága szerint a két vegyület csupán az A-gyűrű metiléndioxi-, illetve dimetoxi-szubsztitúciójában különbözik egymástól. A nagyobb mennyiségben rendelkezésre álló anyag TFAd jelenlétében felvett NMR szinképe szinte teljesen nélkülözte az alifás protonok jeleit, csupán két metiléndioxi- és egy N-metil-csoport ab-

szorpciója jelentkezett. A spektrumban ezen túlmenően kétszer két azonos csatolási állandójú dublett és három éles szingulett jelentkezett relatíve nagy kémiaieltolódás-értékeknél. A vegyületek összes spektroszkópai adata ellentmondásmentesen magyarázható volt az ábrán látható teljesen aromás – az irodalomban mind ez ideig le nem írt – indenobenzazepin-vázas szerkezet feltételezésével. Az általunk lahorinnak és lahoraminnak nevezett két új alkaloid szerkezetigazolását azonban a spektroszkópai adatok alapján nem tekintettük elegendőnek, és megvalósítottuk ezen új, természetes anyagok szerkezetigazoló szintézisét is (15. ábra) [17].



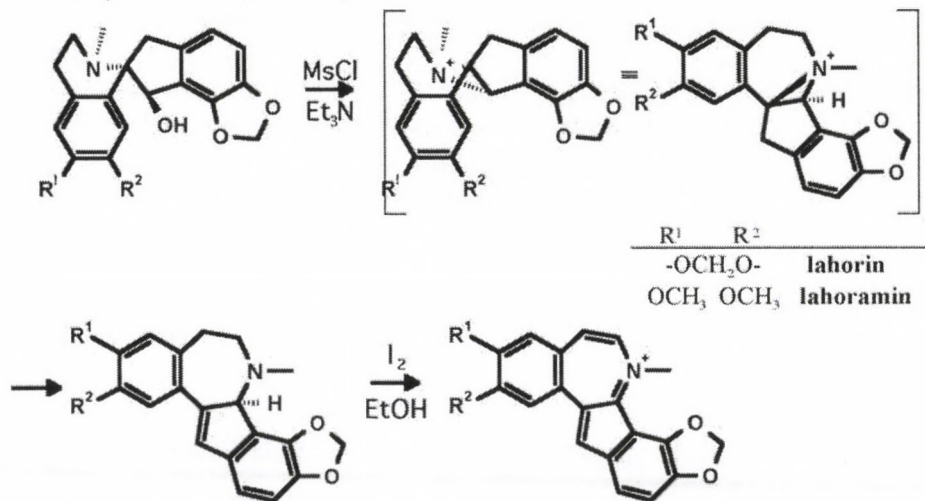
15. ábra. Az első indenobenzazepin-vázás alkaloidok, a lahorin és a lahoramin, valamint szintézisük kiinduló anyagai

A lahorin és a lahoramin szerkezetigazoló szintézisét *Fumaria parviflora* Lam.-ban szintén jelen lévő és izolált ismert spirobenzilizokinolin alkaloidokból, a fumarilinból és a parfumidinból valósítottuk meg.

A megfelelő redukált dihidro-spirobenzilizokinolinokból mezilkloriddal aziridint képeztünk, majd aprotikus közegben ammóniával azt felnyitva, a megfelelően szubsztituált telítetlen indenobenzazepinekhez jutottunk, melyek etanolban jóddal elvégzett oxidációja minden spektroszkópai és kromatográfiai tulajdonságban az izolált alkaloidokkal azonosnak bizonyuló termékekhez vezetett, így a lahorin és a lahoramin szerkezetét mind spektroszkópai úton, mind szerkezetigazoló szintézissel bizonyítottuk (16. ábra) [17, 18].

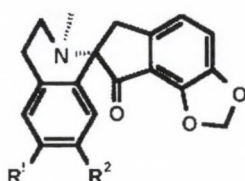
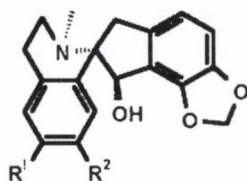
A fumarofin szerkezetét 1971-ben Manske a 17. ábrán látható képlettel határozta meg. A *Fumaria*, illetve a *Corydalis* növényekből izolált spirobenzilizokinolin alkaloidok szerkezet-eredete, valamint a közölt spektroszkópai adatok ellentmondásainak felismerése után arra a következtetésre jutottunk, hogy a fumarofin nem spirobenzilizokinolin-vázás alkaloid, hanem indenobenzazepin-vázás. Elgondolásunk igazolására elvégeztük az ál-

talunk feltételezett O-metil-fumarofin szerkezet totálszintézisét, hogy a szintézissel előállított vegyület spektroszkópai és VRK-s tulajdonságait tanulmányozhassuk (17. ábra).

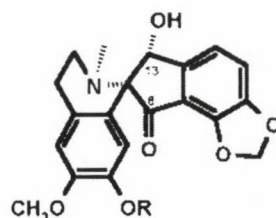
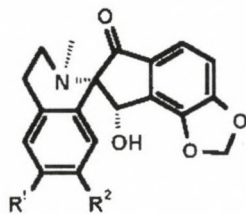
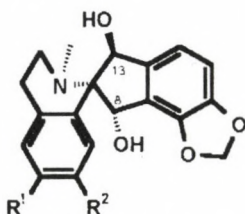


16. ábra. Lahorin és lahoramin szerkezetigazoló szintézise

Fumariaalkaloidok



Corydalisalkaloidok



R = H fumarofin
R = CH₃ O-metil-fumarofin

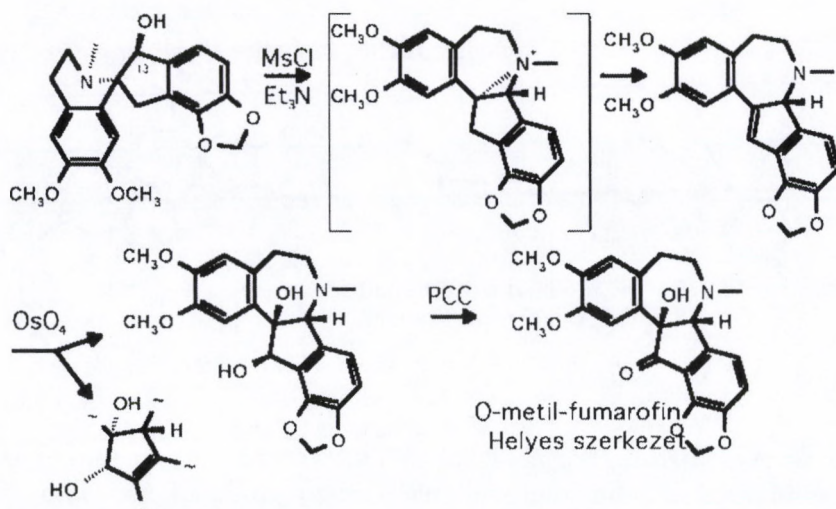
Téves szerkezet

Fumaria officinalis Lam.

17. ábra. Fumarofin szerkezetének módosítása és szerkezetigazoló szintézise

A 18. ábrán látható, szintetikusan előállított 13-hidroxi-spirobenzilizo-kinolinból a már ismertetett aziridin típusú átmeneti terméken keresztül

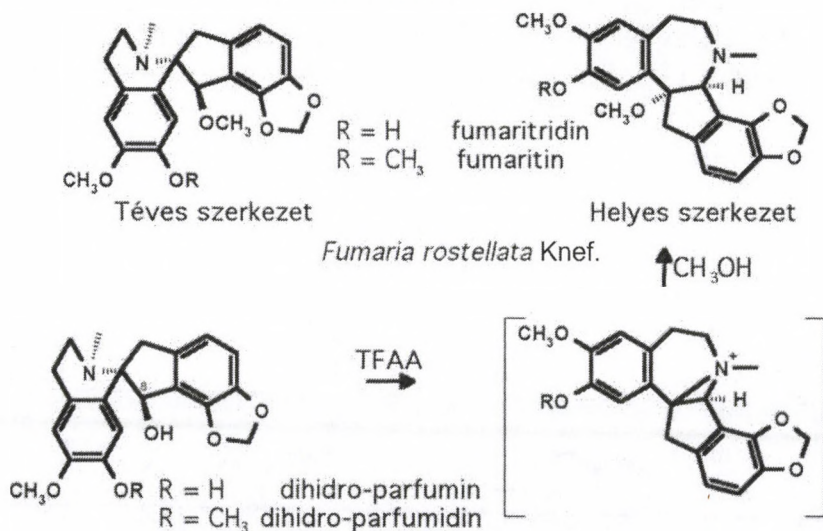
előállítottuk a megfelelő telítetlen indenobenzazepint. Ennek ozmium-tetroxiddal végrehajtott oxidációja a szterikusan kevésbé gátolt oldalról szelektíven cisz-diol terméket ad. Ennek piridinium-klorokromátos oxidációjával a fumarofinból diazometános metilezéssel nyert O-metil-fumarofinnal minden fizikai és spektroszkópai tulajdonságában azonos terméket eredményezett. A két termék teljes szerkezeti és sztereokémiai azonossága egyrészt minden kétséget kizáróan igazolta a fumarofin-szerkezet általunk javasolt módosításának helyességét, másrészt az újonnan felfedezett alkaloid-család egy tagjának, az O-metil-fumarofinnak első totálszintézisét is jelentette (18. ábra) [18, 19].



18. ábra. O-metil-fumarofin szerkezetigazoló szintézise

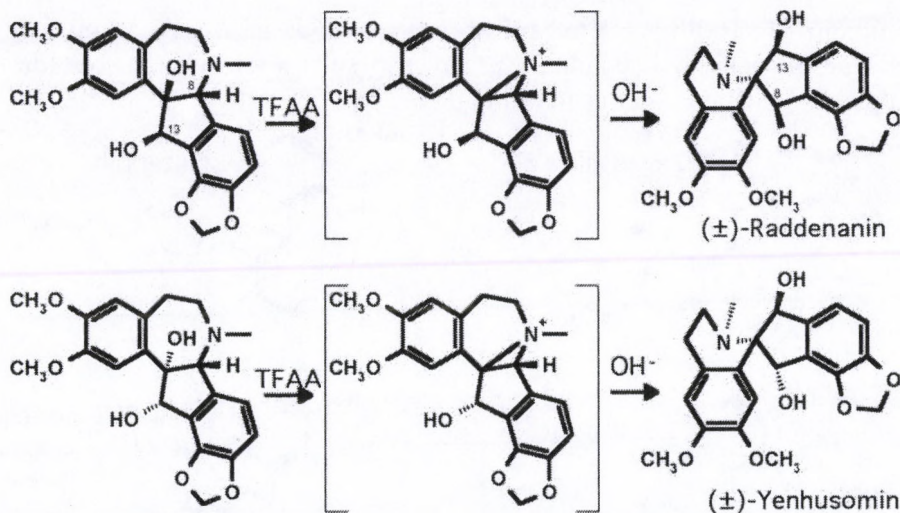
Munkánk során előállított nagyszámú spirobenzilizokinolin és indenobenzazepin vegyület spektroszkópai adatbázisa alapján több általánosítás megfogalmazására nyílt lehetőség, továbbá, hogy kritikailag értékeljük az irodalomban ismert összes, korábban leírt spirobenzilizokinolin alkaloid szerkezetmeghatározását. Elemzésünk arra vezetett, hogy bolgár szerzők által 8-metoxi-spirobenzilizokinolin-szerkezettel jellemzett fumaritrin és fumaritridin nem lehet spirobenzilizokinolin-szerkezetű, hanem indenobenzazepin-vázas alkaloidoknak kell lenniük. Állításunkat szerkezetigazoló szintézissel bizonyítottuk, dihidro-parfuminból, illetve dihidro-parfumdinből trifluorecetsav-anhidriddel előbb generáltuk a megfelelő aziridint, melyek sósavtartalmú abs. metanolban történő forralása C-14 metoxi-

szubsztituált indenobenzazepinekhez vezetett. A kapott anyagok minden fizikai és spektroszkópai adata teljes azonosságot mutatott a bolgár kutatók által a fumaritinre, illetve a fumaritridinre közölt adataival, igazolva a szerkezetkorrekcióra irányuló javaslatunk helytállóságát (19. ábra).



19. ábra. Afumaritin és fumaritridin szerkezetének módosítása és szerkezetigazoló szintézise

Korábban láthattuk, hogyan lehet C-8 vagy C-13-hidroxi-spirobenzilizokininokból aziridin intermediereként keresztül indenobenzazepin-vázis vegyületekhez jutni. Kimutattuk, hogy ugyanazon aziridin képezhető C-8-hidroxi-indenobenzazepinekből is – függetlenül a C-8-as hidroxilcsoport térállásától, az S_Ni reakció természetének megfelelően – mindig ugyanazon aziridin nyerhető. A C-13-as hidroxilcsoport természetesen retenciával kerül át az aziridinköztitermékbe. A aziridingyűrű felnyitása az S_N2 reakciók körülményei között spirobenzilizokinin-szerkezetet eredményez, mely reakcióban a kilépő csoport az ábra síkja mögött elhelyezkedő kvaterner ammóniumcsoport, tehát a belépő hidroxilcsoport a nitrogénhez viszonyított ellenkező oldalról, a molekula β-térfeléről kell, hogy támadjon, így a reakció végén mindig antihelyzetet foglal el. Ennek megfelelően az O-metil-fumarofin szintézisekor az ozmium-tetroxidos oxidáció során nyert két cisz-diolból egy lépésben az ismert raddenamin és yenusomin spirobenzilizokinin alkaloidokat tudtunk előállítani (20. ábra) [18, 21, 22].



20. ábra. Spirobenzilzokinin alkaloidok sztereokontrollált szintézise

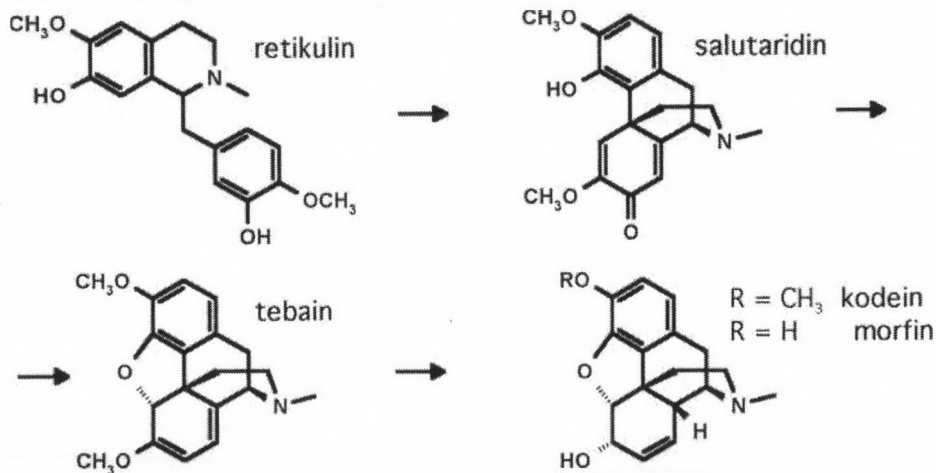
Izokinolinvázas alkaloidok és biológiailag aktív analogonjaik szintézise

A tebain (morfin) biogenetikus totálszintézise

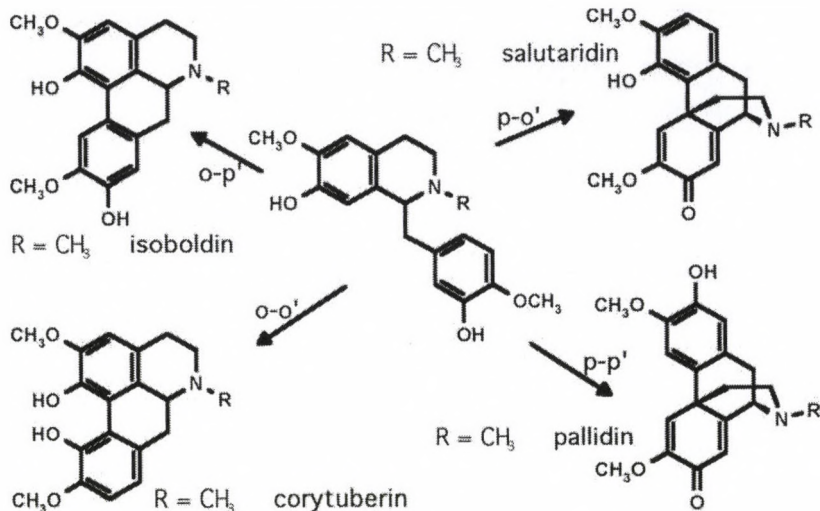
Ismeretes, hogy a közel 200 éve Sertürner által a mákból izolált morfin még a mai napig is az egyik leggyakrabban alkalmazott fájdalomcsillapító, különösen rákos megbetegedések végső stádiumában nélkülözhetetlen. Analóg származéka, a kodein széles körben alkalmazott köhögéscsillapító. A morfin biogenezeise jól ismert az irodalomból. A retikulin nevű 1-benzilzokinin alkaloid a növényben előbb szalutaridinná, majd tebainná alakul, melyből kodeinen keresztül jön létre a morfin. A morfin több hosszadalmas szintézise ismert, az irodalomból mi azonban a biogenetikus utat kívántuk megvalósítani, különös tekintettel arra, hogy a tebain a morfin átalakítás nagyüzemi méretben is kidolgozott eljárás (21. ábra).

Az általunk tervezett biomimetikus szintézis kulcs lépése a retikulin vagy egy – a nitrogénen megfelelően védett – N-norretikulin származék [23, 24, 25] kívánt regioszelektivitású (para-ortho') p-o' fenolos oxidatív kapcsolásának megvalósítása volt. Mint az ábrán is látható, a retikulin oxidációja 4 izomer terméket eredményezhet; p-o' kapcsolással a kívánt szubszt-

titúciójú salutaridin jön létre, míg p-p' kapcsolódással izosalutaridin, vagy más néven pallidin képződik. Az o-p' kapcsolás aporfinvázas isoboldint, míg az o-o' kapcsolás corytuberint ad (22. ábra).

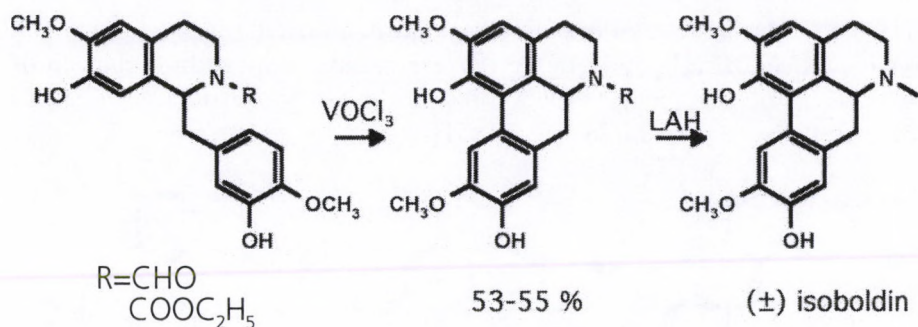


21. ábra. Morfinándienon-vázak alkaloidok bioszintézise



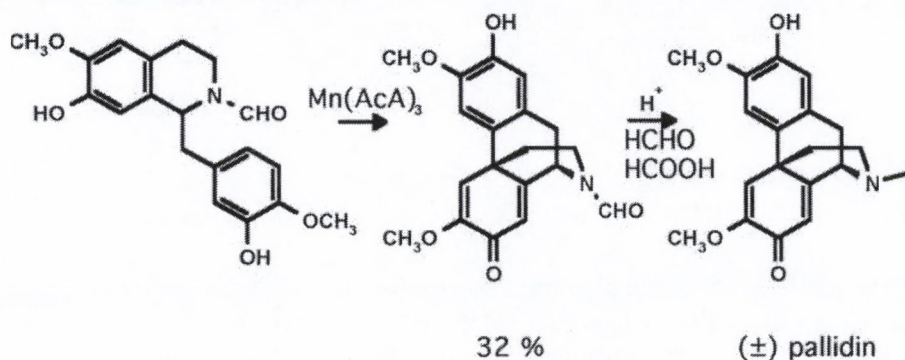
22. ábra. Retikulinszármazékok lehetséges fenolos oxidatív gyűrűzárási reakciói

Megfelelő oxidálószer alkalmazásával a fenolos oxidatív kapcsolás iránya befolyásolható. VOCl₃ alkalmazásával 53–55%-ban o-p' kapcsolás jön létre (23. ábra) [26].



23. ábra. Isoboldin regioszelektív szintézise

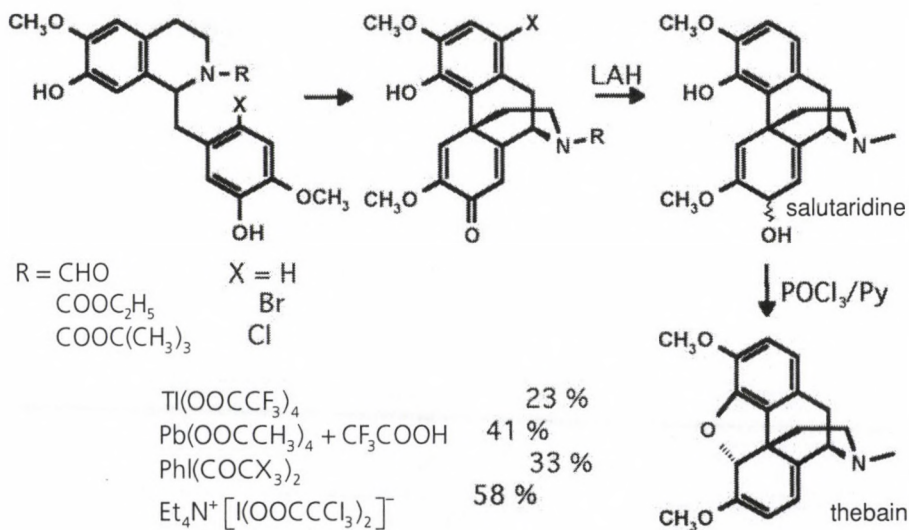
Tapasztalataink szerint az N-formil-norretikulín mangán(III)acetylacetonáttal végzett oxidációja mintegy 32%-ban p-p' kapcsolást eredményezett, mely termék deformilezése, majd Eschweiler-Clark metilezése pallidint eredményezett (24. ábra) [27].



24. ábra. Pallidin regioszelektív szintézise

Az irodalom alapján N-védett norretikulín származék tallium-trisz-trifluoracetáttal végrehajtott p-o' kapcsolása 23%-os termeléssel megy végbe. Tapasztalataink szerint a kívánt regioszelektivitású fenolos oxidatív kapcsolat – lényegesen olcsóbban – ólom-tetracetáttal trifluoracetsav jelenlétében is végrehajtható, mintegy 41%-os termeléssel. Elhagyva a nehézfém oxidálószerkeket I, I-bisz-triklóracetoxi-jódbenzollal, illetve I, I-bisz-trifluoracetoxi-jódbenzollal végezve az oxidációt 30% feletti termeléssel kaptuk a megfelelő – nitrogénen védett – N-norsalutaridin származékot. Végezetül felhasználva előállítottunk egy speciális oxidálószer, tetraetilammónium-bisz-triklóracetil-jodát (I)-et, amely 58%-os termeléssel eredményezte a kí-

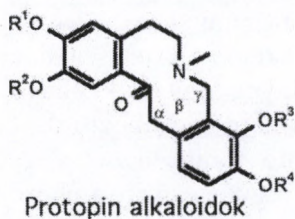
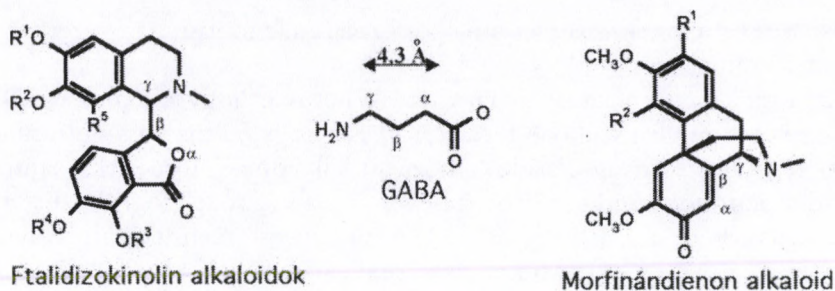
vánt p-o' kapcsolást. A különbözően védett N-norsalutaridin származékok LiAlH₄-es redukciója egy lépésben sztereoiszomer salutaridinokat eredményezett, melyek elegye POCl₃-mal piridinben jó termeléssel tebainná volt alakítható (25. ábra) [28, 29, 30, 31].



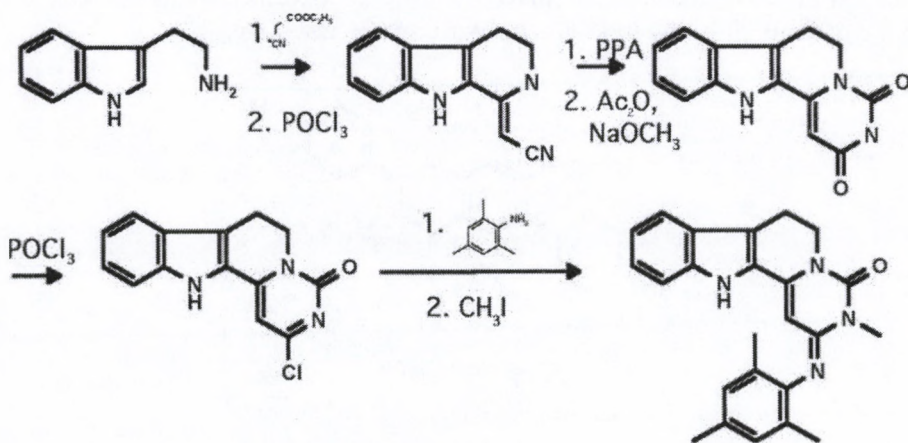
25. ábra. Salutaridin regioszelektív szintézise

Részletesen vizsgáltuk a különböző izokinolin alkaloidok szerkezete, konformációja és GABA antagonistá hatásának összefüggéseit, valamint a ftalidizokinolin, mind a morfinandienon, valamint a protopin alkaloidok GABA antagonistá hatását. Szerkezet-hatás összefüggéseket állítottunk fel a farmakofor karbonil- és nitrogéncsoportok távolságára vonatkozóan, és meghatároztuk azokat a termodinamikailag kedvezményezett konformációkat, melyek jellemzők voltak a biológiai hatásra (26. ábra) [16, 31, 33, 34, 35].

Az irodalomban közölt kiemelkedő trombocitaaggregáció-gátló hatással rendelkező trequinsin indolgyűrűt tartalmazó analogonját állítottuk elő, és vizsgáltuk hatását a véralvadás folyamataira. Kimutattuk, hogy a vegyület jelentős gátló hatást mutat a cAMP-foszfodiészterázal szemben, illetve jelentős gátló hatást mutat a vérlemezkék ADP-vel vagy kollagénnel indukált összecsapódásával szemben. További érdekes tulajdonsága volt a vegyületnek, hogy növelte az érfali sejtek természetes PGI₂-szintézisét (27. ábra) [36, 37].



26. ábra. Izokinolin alkaloidok GABA-erg szerkezet-hatás összefüggései



27. ábra. Trequinsin indol analogonjának szintézise

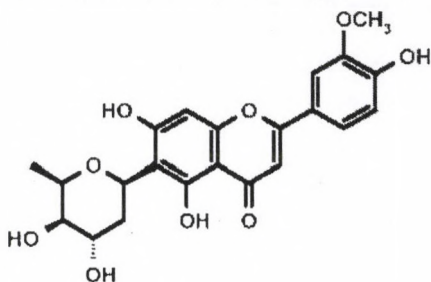
Tumorellenes hatású természetes szerves anyagok

1986 közepétől megint visszatértem az Egyesült Államokba, ahol az Illinois Egyetemen dolgoztam három évet a Nemzeti Egészségügyi Intézet (NIH) és a University of Illinois létrehozta közös kutatási programon, tu-

morellenes természetes szerves anyagok izolálása, azonosítása és szerkezet-felderítése témában.

Számomra ez a kutatási program tette lehetővé, hogy kilépjek az alkaloidkémia viszonylag szűkebb területéről, és a nagy változatosságot mutató egyéb természetesanyag-családok, közöttük flavonok, terpének, xanthonok, dracaenonok szerkezetfelderítésével és szintézisével foglalkozhattam. Megismerkedtem az "activity guided fractionation" technikával, melynek segítségével növényi extraktumok elválasztását nem szerkezeti tulajdonságok, hanem biológiai hatás alapján végeztük. Minden egyes kromatográfias frakciót megvizsgáltunk tumorellenes aktivitásra irányulón – leggyakrabban P-388 limfotikus leukémia, illetve KB-carcinosarcomasejt-teszteken –, melynek alapján az izolálást csak abba az irányba folytattuk, ahol aktivitást tudtunk kimutatni, az inaktív frakciókkal nem foglalkoztunk. Ennek eredményeként gyógyászatilag is felhasználható tumorellenes vegyületet ugyan nem találtunk, de felfedeztünk számos, egymástól igen eltérő szerkezetű, bizonyos tumorellenes hatást felmutató természetes anyagot.

Ilyen volt egy ritkaságszámba menő C-glikozidos flavanoid, az alternanthin, amit az *Alternanthera philoxeroides*ből izoláltunk, majd szerkezetét spektroszkópiai módszerekkel határoztuk meg (28. ábra) [38].



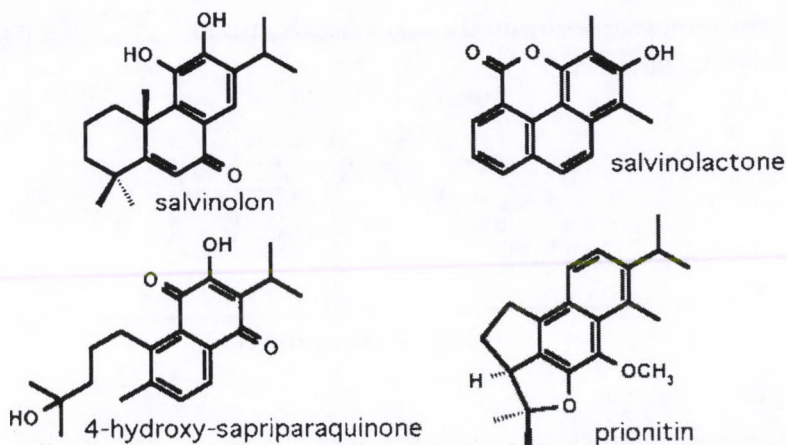
alternanthin

28. ábra – Alternanthin izolálása és szerkezetigazolása

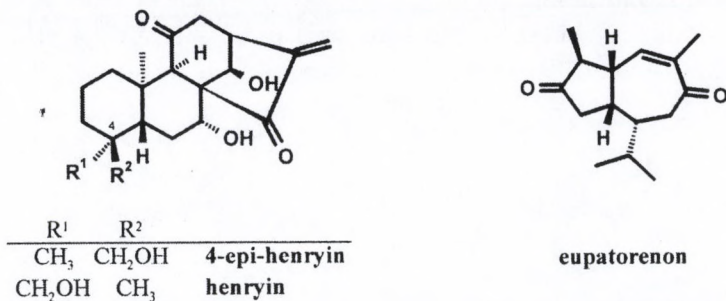
Új diterpéneket izolálunk a *Salvia prionitis*ből, úgymint a salvinolont, a salvinolactonét, a 4-hidroxi-sapriparaquinonét és a prionitint (29. ábra) [39].

Egy új diterpént izoláltunk a *Rabdosia henryi*ből, a 4-epi-henryint, és egy új típusú gyűrűrendszerrel rendelkező sesquiterpént, az eupatorenonét az *Eupatorium adenophorum*ből, (30. ábra) [40, 41].

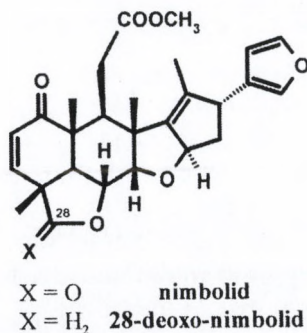
Az *Azadirachta indicá*ból izoláltuk a kiemelkedően jó citotoxicitású 28-deoxo-nimbolidot (31. ábra) [42].



29. ábra. Új diterpének izolálása és szerkezetigazolása

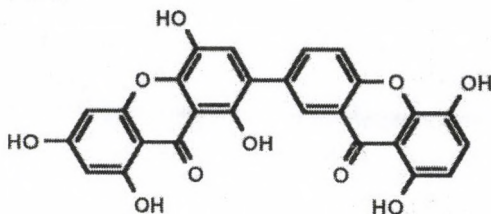


30. ábra. Új diterpének és egy új típusú sesquiterpén izolálása és szerkezetigazolása



31. ábra. 28-deoxo-nimbolid izolálása és szerkezetigazolása

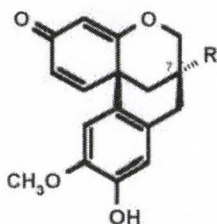
Egy új xanthont is izoláltunk, a swertiabisxanthon-I-et a *Swertia macrospermából* (32. ábra) [3].



Swertiabisxanthon-I

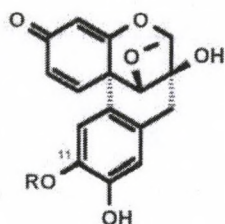
32. ábra. Swertiabisxanthon-I izolálása és szerkezetfelfedezése

Végezetül szeretnék kissé részletesebben beszámolni egy új típusú oxigén-heteroatomot tartalmazó természetes anyagcsalád – a dracaenonok – szerkezetigazoló szintéziséről. A dracaenonok ciklizált homoizoflaván származékoknak felelhetnek meg, melyek közül korábban japán kutatók leírták a caesalpin J, illetve a 11-O-metil származékát, és a javasolt szerkezeteket spektroszkópiai vizsgálatokkal valószínűsítették (33. ábra).



R = H
R = OH

dracaenon
7-hidroxi-dracaenon

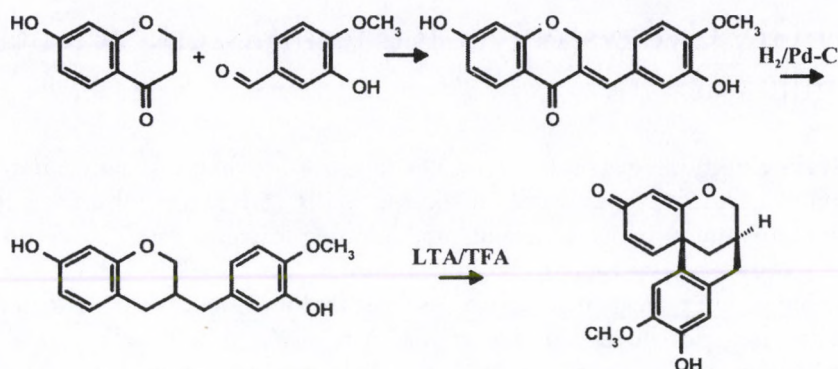


R = H
R = CH₃

caesalpin J
11-O-metil-caesalp

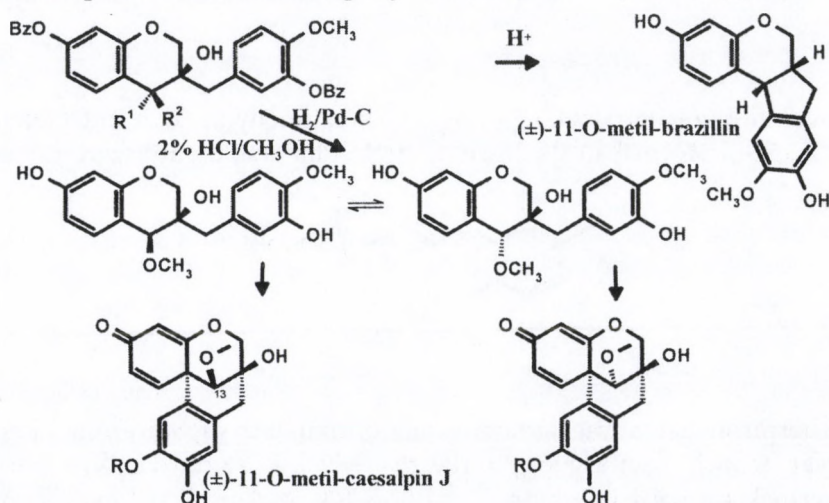
33. ábra. Dracaenonok szerkezetigazolása

Mi elvégeztük a dracaenonok szerkezetigazoló szintézisét. 7-hidroxi-kromanon és izovanilin a 34. ábrán látható benzalkromanont adta, melynek katalitikus redukciója egy lépésben a megfelelő homoizoflavánt eredményezte. Ennek ólom(IV)-acetátos oxidációja trifluorecetsav jelenlétében – a morfin szintézisekor már kidolgozott módszer szerint – p-p' fenolos oxidatív gyűrűzárást eredményezett jó termeléssel, és a kapott racemát minden kromatográfiai és spektroszkópiai jellemző tekintetében – az optikai aktivitás kivételével – azonosnak bizonyult a *Dracaena loureiri*-ből izolált természetes anyaggal, a dracaenonnal (34. ábra) [44].



34. ábra. Dracaenon szintézise

A dracaenon szintézise során felhasznált benzalkromanon fenolos hidroxilcsoportjait benzilkloriddal védve, majd a $C=C$ kettős kötés hidrogénperoxidos oxidációjával epimer, cisz és transz 3,4-dihidroxi-krománok elegyéhez jutottunk. Sósavas metanol jelenlétében csontszénas palládium felett hidrogénezve ez elegyet, a redukzív debenzilezésen kívül szolvolitikus nukleofil szubsztitúció is végbement, sztereoizomer 4-metoxi-3-hidroxi homoizoflaván származékokat eredményezve. A 3:2 arányú disztereoomer párt kromatográfiásan szétválasztottuk, majd az egyes sztereoizomerek fenolos oxidatív gyűrűzárásával egy lépésben 11-O-metil-caesalpin J-t, illetve 13-epi-11-O-metil caesalpin J-t állítottunk elő (35. ábra) [45].

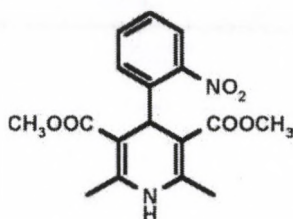


35. ábra. 11-O-metil-caesalpin J szintézise

Az EGIS Gyógyszergyár Rt. termékszerkezetének megújítása

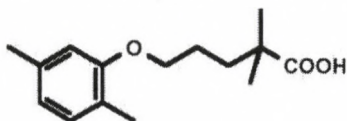
Az EGIS Gyógyszergyár Rt. kutatási és fejlesztési tevékenységének irányítójaként az elmúlt egy évtizedben sikerült az EGIS Rt. termékszerkezetének jelentős megújítása. A társaság által jelenleg forgalmazott 218 vényköteles gyógyszerkészítménye közül mintegy száz 1990 után került törzskönyvezésre Magyarországon, és körülbelül 1300-ra nőtt a külföldi piacokra megadott törzskönyvek száma. A teljesség igénye nélkül az alábbiakban bemutatom azokat, melyek mind a hatóanyag, mind a gyógyszerkészítmény vonatkozásában önálló EGIS Rt.-fejlesztési eredmények.

A nifedipintartalmú antianginás és antihipertenzív Cordaflex[®] készítmények közül kiemelendő a Cordaflex[®] spray, mely mint aerosolos gyógyszerforma új, több országban szabadalmaztatott, törzskönyvezett, illetve forgalmazott terméke az EGIS Rt.-nek.



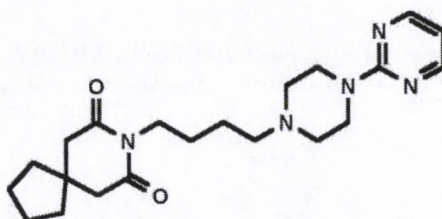
36. ábra Cordaflex[®] (nifedipin)

A gemfibrozil tartalmazó Innogem[®] készítménycsalád mind tablettá-, mind kapszula-formában alkalmazott értékes lipidcsökkentő szer.



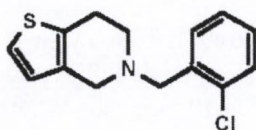
37. ábra. Innogem[®] (gemfibrozil)

A buspiron hatóanyag-tartalmú, anxiolitikus hatású Spitomin[®] készítmények azon kisszámú gyógyszerkészítmények közé tartoznak, melyeket késztermék formájában exportál az EGIS Rt. az Amerikai Egyesült Államokba, az FDA törzskönyvi engedélye alapján.



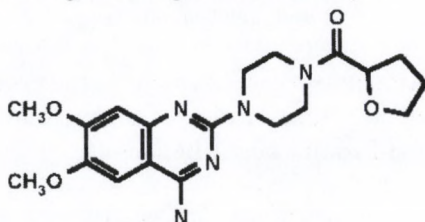
38. ábra. Spitomin® (buspiron)

A trombocitaaggregáció-gátló hatású, ticlopidint tartalmazó Ipaton® előnyösen egészíti ki a szív- és érrendszeri betegségek gyógyszereit kiemelt fontossággal kezelő EGIS Rt. vonatkozó termékpalettáját.



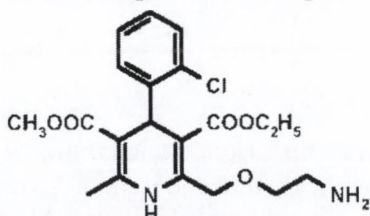
39. ábra. Ipaton® (ticlopidin)

A négy dózisformában kifejlesztett antiadrenerg és antihipertenzív hatású terazosintartalmú Setegis® készítmények egyben az elsők, melyeket sikerült az Egyesült Európai Törzskönyvezési Hatóságnál törzskönyveztetni, egyszerre több EU-országban megszerzett hatállyal.



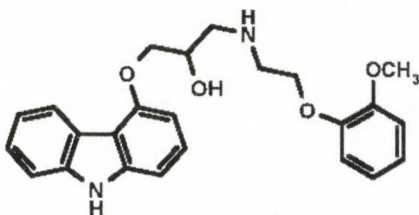
40. ábra Setegis® (terazosin)

Az amlodipin hatóanyagot tartalmazó Cardilopin® készítmények a jövőben várhatóan sikeres termékei lesznek az EGIS Rt.-nek, a hagyományosan stratégiainak kezelt antihipertenzív terápiás területen.



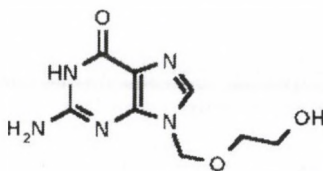
41. ábra. Cardilopin® (amlodipin)

Ugyancsak az antihipertenzív terápia egyik várhatóan hasznos terméke lesz a carvedilolt tartalmazó Talliton[®] készítménycsalád.



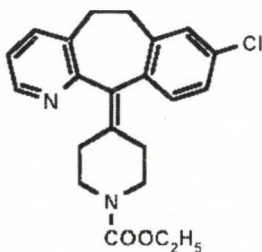
42. ábra. Talliton[®] (carvedilol)

Az antivirális hatású aciclovir hatóanyagot tartalmazó Telviran[®] készítménycsalád egyszerre kínál szisztémás felhasználásra több különböző dózis-erősségű tablettát, ill. külsőleg alkalmazandó kenőcs gyógyszerformát.



43. ábra. Telviran[®] (aciclovir)

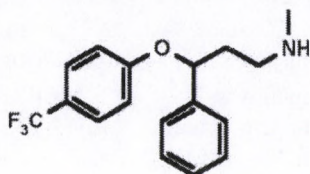
Az EGIS Rt. hagyományosnak tekinthető antiallergiás termékportfóliójához jelentős hatással fog hozzájárulni az antihisztamin jellegű loratadin hatóanyagot tartalmazó Erolin[®] készítménycsalád.



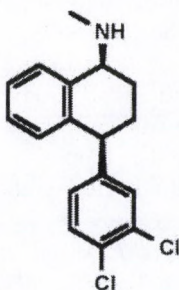
44. ábra. Erolin[®] (loratadin)

Végezetül az EGIS Rt. termékpalettájának másik nagy vonulatához – a központi idegrendszer megbetegedéseinek gyógyszereihez – tartozó, antidepresszáns hatású a fluoxetint tartalmazó Floxet[®], illetve a sertralin

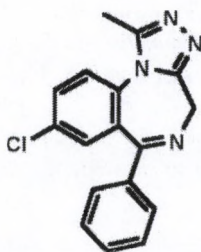
hatóanyagot tartalmazó Stimuloton[®], valamint a szorongásgátló hatású alprazolam hatóanyagtartalmú Frontin[®] készítménycsaládok.



45. ábra. Floxet[®] (fluoxetin)



46. ábra. Stimuloton[®] (sertralin)



47. ábra. Frontin[®] (alprazolam)

Irodalom

- [1] Tőke, L., Honty, K., Szabó, L., Blaskó, G. and Szántay, Cs.: Synthesis of Yohimbines I. Total Synthesis of Alloyohimbine and Their Epimers. Revised Structure of Natural Alloyohimbine. *J. Org. Chem.*, 38, 2496–2500, 1973.
- [2] Tőke, L., Gombos, Zs., Blaskó, G., Honty, K., Szabó, L., Tamás, J. and Szántay, Cs.: Synthesis of Yohimbines II. An Alternative Route to Alloyohimbine Alkaloids. *ids. J. Org. Chem.*, 38, 2501–2509, 1973.

- [3] Blaskó, G., Knight, H., Honty, K. and Szántay, Cs.: Synthesis of Yohimbines V. Enantioselective Total Synthesis of Yohimbine and α -Yohimbine Antipodes. *Liebigs Ann. Chem.*, 1986, 655–633.
- [4] Szántay, Cs., Blaskó, G., Honty, K., Szabó, L. and Tőke, L.: Synthetic Studies on Indole Alkaloids. In *Indole an Biogenetically Related Alkaloids*. (Eds. J. D. Phillipson and M. H. Zenk.) Academic Press, London, 1980, 201–217.
- [5] Szántay Cs., Blaskó, G., Honty, K. and Dörnyei, G.: Corynantheine, Yohimbine and Related Alkaloids. In *The Alkaloids* Vol. XXVII (Ed. A. Brossi.) Academic Press, New York, NY., 1986, 131–268.
- [6] Szántay, Cs., Blaskó, G., Honty, K., Baitz-Gács, E. and Tőke, L.: Synthesis of Reserpine Type Alkaloids I. An Approach to the Preparation of Tetracyclic Key Intermediate. *Liebigs Ann. Chem.*, 1983, 1269–1277.
- [7] Szántay, Cs., Honty, K., Blaskó, G., Baitz-Gács, E. and Kolonits, P.: Synthesis of Reserpine Type Alkaloids II. Synthesis of 18-Hydroxy-yohimbine Stereoisomers and Raunescine Analogues with Normal Skeleton. *Liebigs Ann. Chem.*, 1983, 1278–1291.
- [8] Szántay, Cs., Blaskó, G., Honty, K., Baitz-Gács, E., Tamás, J. and Tőke, L.: Synthesis of Reserpine Type Alkaloids III. Synthesis of (+)-Deserpidine and a (+)-Raunescine Epimer. *Liebigs Ann. Chem.*, 1983, 1292–1309.
- [9] Blaskó, G., Murugesan, N., Freyer, A. J. and Shamma, M.: Karachine: An Unusual Protoberberine Alkaloid. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2039–2041, 1982.
- [10] Blaskó, G., Shamma, M., Ansari, A. A. and Atta-ur-Rahman: Taxilamine, a Pseudo-benzylisoquinoline Alkaloid. *Heterocycles*, 19, 257–259, 1982.
- [11] Blaskó G., Hussain, S. F. and Shamma, M.: (–)-Corlumine, a New Phthalide-isoquinoline Type Alkaloid from *Fumaria parviflora*. *J. Nat. Prod.*, 44, 475–477, 1981.
- [12] Blaskó G., Elango, V., Sener, B., Freyer, A. J. and Shamma, M.: The Secophthalideisoquinolines. *J. Org. Chem.*, 47, 880–885, 1982.
- [13] Elango V., Freyer, A. J., Blaskó, G. and Shamma, M.: The NMR Spectra and Conformation of the Phthalideisoquinolines. *J. Nat. Prod.*, 45, 517–522, 1982.
- [14] Blaskó G., Gula, D. J. and Shamma, M.: The Phthalideisoquinoline Alkaloids. *J. Nat. Prod.*, 42, 105–122, 1982.
- [15] Blaskó, G. and Shamma, M.: Phthalideisoquinoline Enol Lactones. *Tetrahedron*, 40, 1971–1974, 1984.
- [16] Kardos, J., Blaskó, G., Kerekes, P., Kovács, I. and Simonyi, M.: Inhibition of ^3H -GABA Binding to Rat Brain Synaptic Membranes by Bicuculline Related Alkaloids. *Biochem. Pharm.*, 33, 3527–3545, 1984.
- [17] Blaskó, G., Hussain, S. F., Freyer, A. J. and Shamma, M.: A new Class of Isoquinoline Alkaloids; The Indenobenzazepines. *Tetrahedron Lett.*, 22, 3127–3130, 1981.
- [18] Blaskó, G.: Spirobenzylisoquinoline and Related Alkaloids. In *The Alkaloids*, Vol. XXXVIII (Ed. a. Brossi). Academic Press, New York, NY., 1990. pp. 157–225.
- [19] Blaskó, G., Murugesan, N., Hussain, S. F., Minard, R. D., Shamma, M., Sener, B. and Tanker M.: Revised Structure for Fumarofine, and Indenobenzazepine Type Alkaloid. *Tetrahedron Lett.*, 22, 3135–3138, (1981).

- [20] Blaskó, G., Murugesan, N., Freyer, A. J., Minard, R. D. and Shamma, M.: Revised Structure for Fumaritridine and Fumaritine, Two Indenobenzazepine Type Alkaloids. *Tetrahedron Lett.*, 22, 3143–3146, 1981.
- [21] Blaskó, G., Murugesan, N., Freyer, A. J., Gula, D. J., Sener, B. and Shamma, M.: The Indenobenzazepine–Spirobenzylisoquinoline Rearrangement. Stereocontrolled Synthesis of Raddeanine and Yenusomine. *Tetrahedron Lett.*, 22, 3139–3142, 1981.
- [22] Blaskó, G., Elango, V., Murugesan, N. and Shamma, M.: Conversion of Protopine into an Indenobenzazepine. Stereoselective Formation of *Cis* and *Trans* B/C-fused Indenobenzazepines. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 1245–1248.
- [23] Szántay, Cs., Blaskó, G., Bárczai-Beke, M., Dörnyei, G. and Radics, L.: Studies Aimed at the Synthesis of Morphine I. Separation and Characterization of the Amide Rotamers of 6'-Halogeno-N-formyl-norreticulines. *Heterocycles*, 14, 1127–1130, 1980.
- [24] Szántay, Cs., Dörnyei, G., Blaskó, G., Bárczai-Beke, M. and Péchy, P.: Studies Aimed at the Synthesis of Morphine IV. A New Approach to N-Norreticuline Derivatives from Homoveratronicitrile. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 314, 983–991, 1981.
- [25] Dörnyei, G., Bárczai-Beke, M., Blaskó, G., Péchy, P. and Szántay, Cs.: Studies Aimed at the Synthesis of Morphine V. An Economic Approach to (+)-Reticuline from 3,4-Dihydropapaverine. *Tetrahedron Lett.*, 23, 2913–2916, 1982.
- [26] Blaskó, G., Dörnyei, G., Bárczai-Beke, M., Péchy, P. and Szántay, Cs.: Study on the coupling Reactions of Benzylisoquinolines with Lead Tetraacetate. *Heterocycles*, 20, 273–278, (1983).
- [27] Blaskó, G., Dörnyei, D., Bárczai-Beke, M., Péchy, P. and Szántay, Cs.: Studies on the Synthesis of Morphine VII. Biomimetic Total Synthesis of (+)-Pallidine. *J. Org. Chem.*, 49, 1439–1441, 1984.
- [28] Szántay, Cs., Blaskó, G., Bárczai-Beke, M., Péchy, P. and Dörnyei, G.: Studies Aimed at the Synthesis of Morphine II. Studies on Phenolic Coupling of N-Norreticuline Derivatives. *Tetrahedron Lett.*, 21, 3509–3512, 1980.
- [29] Szántay, Cs., Bárczai-Beke, M., Péchy, P., Blaskó, G. and Dörnyei, G.: Studies Aimed at the Synthesis of Morphine III. Synthesis of (+)-Salutaridine via Phenolic Oxidative Coupling of (+)-Reticuline. *J. Org. Chem.*, 47, 594–596, 1982.
- [30] Szántay, Cs., Dörnyei, G. and Blaskó, G.: Morphine Alkaloids. In *The Alkaloids*, (Ed. A. Brossi.) Academic Press, New York, NY., 1994, pp. 127–232.
- [31] Szántay, Cs., Blaskó, G., Bárczai-Beke, M., Dörnyei, G. and Péchy, P.: Studies on the Synthesis of Morphine VI. Recent Progress on the Biomimetic Synthesis of Morphine. *Planta Medica*, 48, 207–211, 1983.
- [32] Kardos, J., Blaskó, G., Simonyi, M. and Szántay, Cs.: Pharmacodynamic Investigation of (±)-Salutaridine. *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 34, 1758–1759, 1984.
- [33] Blaskó, G., Kardos, J., Simonyi, M. and Szántay, Cs.: Indole Alkaloid β-Carboline-1-propionic Acid. *Planta Medica*, 51, 41–43, 1986.
- [34] Kardos, J., Blaskó, G. and Simonyi, M.: Enhancement of GABA Receptor Binding by Protopine Alkaloids. *Arzneim. Forsch./Drug Res.*, 36, 939–940, 1986.

- [35] Kardos, J., Blaskó, G., Simonyi, M. and Szántay, Cs.: Octahydroindolo[2,3-a]quinolizin-2-one, a Novel Structure for t-Aminobutyric Acid (GABA) Uptake Inhibition. *Eur. J. Med. Chem.*, 21, 151–154, 1986.
- [36] Blaskó, Gy., Major, E., Blaskó, G., Rózsa, I. and Szántay, Cs.: New Platelet Inhibiting Pyrimidol[1,6-a]pyrido[3,4-b]indole Derivatives Enhancing Some of the Multiple Functions of Thrombin. *Eur. J. Med. Chem.*, 21, 91–95, 1986.
- [37] Blaskó, Gy., Tihanyi, K., Blaskó, G., Major, E. and Szántay, Cs.: Trequinsin Analogues as Modulators of the Thrombin Medicated Reactions in Haemostasis. *Thrombosis Research*, 43, 249–251, 1986.
- [38] Zhou, Bing-nan, Blaskó, G. and Cordell, G. A.: Alternanthin, a Novel C-Glycosylated Flavonoid from *Alternanthera philoxeroides*. *Phytochemistry*, 27, 3633–3636, 1988.
- [39] Lin, Long-Ze, Blaskó, G. and Cordell, G. A.: Diterpenes from *Salvia prionitis*. *Phytochemistry*, 28, 177–181, 1989.
- [40] Zhou, B.-N., Chen, J.-B., Wang, C.-Y., Blaskó, G. and Cordell, G. A.: 4-Epihenryine A, Novel Diterpene from *Rabdosia henryi*. *Phytochemistry*, 28, 3536–3538, 1989.
- [41] Ananvoranich, S., Likhitwitayawuid, K., Ruangrunsi, N. and Blaskó, G., Cordell, G. A.: Determination of a New Sesquiterpene Skeleton through Selective IN-EPT Spectroscopy. *J. Org. Chem.*, 54, 2253–2255, 1989.
- [42] Kigodi, P. G. K., Blaskó, G., Thebtaranonth, Y., Pezzuto, J. M. and Cordell, G. A.: Spectroscopic and Biological Investigation of Nimbolide and 28-Deoxonim-bolide from *Azadirachta Indica*. *J. Nat. Prod.*, 52, 1246–1251, 1989.
- [43] Zhou H.-M., Y.-L. Liu, G. Blaskó and G. A. Cordell: Swertiabisxanthone-I from *Swertia macrocarpa*. *Phytochemistry*, 28, 3569–3571, 1989.
- [44] Blaskó, G. and Cordell, G. A.: Biomimetic Total Synthesis of Dracaenone Derivatives. *Heterocycles*, 27, 445–452, 1988.
- [45] Blaskó, G. and Cordell, G. A.: Total Synthesis of 11-O-Methyl-caesalpin J and its C-13 Epimer. *Tetrahedron*, 45, 6361–6366, 1989.

Dékány Imre

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

NANOSZERKEZETŰ ANYAGOK ÉS HATÁRFELÜLETI RÉTEGEK

Elhangzott: 2001. december 11-én

Bevezetés

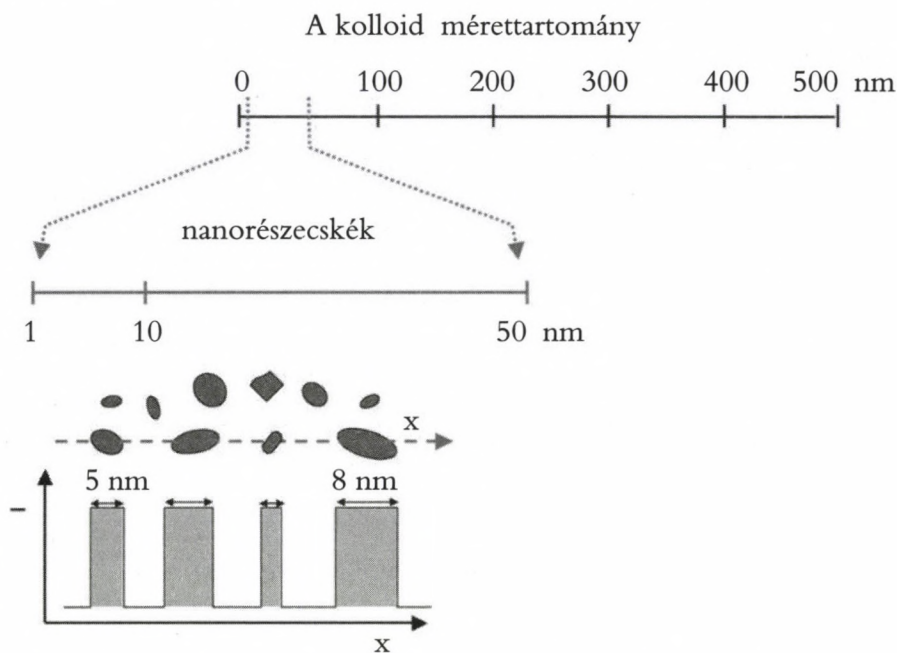
Nanoszerkezetű anyagokat a Wolfgang Ostwald-féle diszperzrendszer-elmélet szerint a kolloid-mérettartomány alsó határán találhatjuk. W. Ostwald az 1914-ben megjelent, *Elhanyagolt dimenziók világa* című könyvében hangsúlyozta, hogy a molekuláris méretek és a mikroszkopikusan észlelhető rendszerek között léteznek olyan részecskehalmozatok, amelyek a fény hullámhosszával nagyságrendben azonos méretűek. A Richard Zsigmondy által felfedezett ultramikroszkóppal már be is bizonyították (pl. arany- vagy ezüstszolok vizsgálatakor) a *szubmikroszkópos diszkontinuitások*, vagyis a kolloidrészecskék létezését (1. ábra). Mégis mintegy hat évtized telt el ismét, amikor a korszerű fizikai vizsgálati módszerek lehetővé nem tették a néhány nanométer átmérőjű részecskék tanulmányozását, amelyekről kiderült, hogy új fizikai (pl. félvezető, optikai, mágneses) tulajdonságokkal rendelkeznek [1–6].

A következőkben vizsgálatainkat elsősorban az 1–10 nm mérettartományban található diszkontinuitásokra terjesztjük ki, mivel ezen mérettartományban jelentős kölcsönhatások működnek a határ rétegekben, és ezen rétegek tulajdonságait ismerve juthatunk el a nanoszerkezetű anyagok szintéziséhez és stabilizálásához.

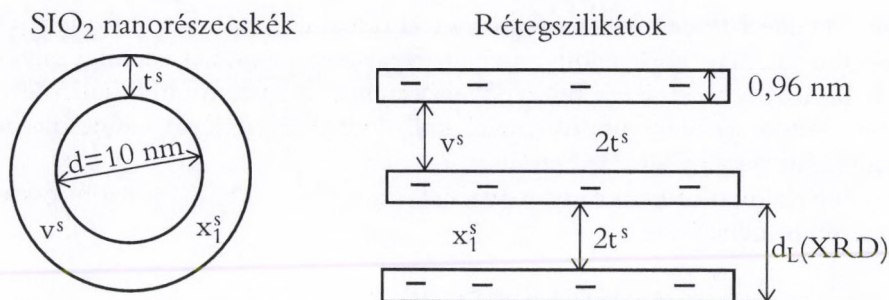
A diszperziós kolloidok előállításakor a kinetikai állandóságuknak vizsgálatánál alapvetően fontos a stabilizáló határ rétegek szerkezete és kiterje-

dése. Az előállítási lehetőségeket tekintve technikailag a legegyszerűbb rendszer a szilárd-folyadék határ felületet tartalmazó kolloid diszperzió. Ebből következik, hogy az adszorpció szerepe alapvetően fontos a diszperz rendszerek stabilitásának kvantitatív jellemzésénél. Mivel az adszorpciós réteg kiterjedése néhány nanométer, felvetődik a kérdés, hogy létrehozhatunk-e nanoszerkezetű anyagokat ezen erőterben, kihasználva azt, hogy az adszorpció révén a legkülönbözőbb anyagok (ionok, molekulák, makromolekulák, tenzidek stb.) feldúsulnak a szilárd adszorbens felületén. Mint a következőkben látni fogjuk, a határfelületeken kiváló lehetőség nyílik az adszorpció miatt az ún. önrendeződő struktúrák (ún. kvázi kétdimenziós szerkezetek) szabályozott létrehozására.

Természetesen a vizsgált részecskék felületén lévő adszorpciós rétegben is lehetőség van a nanorészecskék létrehozására, így a klasszikus értelemben vett diszperz rendszerekben (szolokban és szuszpenziókban) a szilárd-folyadék (S/L) határfelületi rétegekben is mint „nanoreaktorokban” előállíthatók néhány nanométer átmérőjű részecskék (2. ábra). Ehhez azonban a diszperz rendszerekben meg kell határozni az adszorpciós kapacitást az S/L ha-



1. ábra. A kolloid mérettartomány és a nanorészecskék viszonya



2. ábra. Adszorpciós rétegek szférikus és réteges szerkezetű adszorbenseken

tárfelületi többletizotermákból, és ismerni kell az adszorpciós réteg tér fogatát is, amelyben a nanorészecskéket előállítjuk. A biner folyadékelegyek kiválóan alkalmasak az említett előállítási módszerhez, mivel el lehet érni azt, hogy az egyik komponens szelektíven adszorbeálódjon a szilárd hordozó felületén, a másik komponens pedig a diszperziós közeget alkotja, amelyben nem történhet meg a nanorészecske képződése, mivel akkor növekedése egészen a mikroszkópos méretig eljuthat.

Az elegyadszorpció alapösszefüggései szilárd-folyadék határ felületen

Az adszorpciós réteg kiterjedésére vonatkozó számítások alapját hazánkban Schay Géza és Nagy Lajos György [7–10], külföldön pedig Kipling és Everett [11–15] teremtetten meg. Ha meghatározzuk az $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ ún. elegy-adszorpciós többletizotermákat és azokból az adszorpciós kapacitásokat, akkor a réteg V^s vastagsága egyszerűen számítható. Ha a fajlagos felület (a^s) nagyságát független (pl. BET-izotermaegyenlet alapján) ismerjük, akkor a rétegvastagság $t^s = V^s/a^s$. Ha az adszorpciós kapacitás meghatározására nincs lehetőségünk, akkor az adszorpciós réteg összetételének ismeretében számíthatjuk a réteg vastagságát. Ebben az esetben a Gibbs-egyenlet szerint integráljuk a többletizotermát, és az alábbi egyenletből számíthatjuk a $\Delta_{21}G = f(x_1)$ többlet-szabadentalpiafüggvényt [11–16]:

$$\Delta_{21}G = -RT \int_{f_1 x_1=0}^{f_1 x_1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{x_1 x_2 f_1} df_1 x_1 \quad (1)$$

amely a szilárd-folyadék határ felület létrehozásához szükséges szabadentalpia-változás. Nagyságát adott biner elegypár esetén a szilárd felület energiája határozza meg. Ezen függvények ismeretében kvantitatíve jellemezhetjük adott felület módosításával (pl. hidrofobizálásával) kapcsolatos entalpiaváltozást [17–19].

A határfelületi réteg tér fogattörtjének ismeretében $\Delta_{21}G$ az alábbi össze függéssel is megadható

$$\frac{\Delta_{21}Ga_{m,1}}{RTa^s} + \frac{1}{r} \ln \frac{\phi_2^s}{\phi_2} + \frac{r-1}{r} (\phi_2^s - \phi_2) = 0 \quad (2)$$

ahol a^s a szilárd adszorbens fajlagos felülete, $a_{m,1}$ az adszorptívum felületigénye, $r = V_{m,2}/V_{m,1}$ a komponensek móltér fogatainak hányadosa. A réteg összetételét móltörtben az alábbi egyenlettel is kifejezhetjük:

$$x_1^s = \frac{r(1 - \Phi_2^s)}{\Phi_2^s + r(1 - \Phi_2^s)} \quad (3)$$

Az adszorpció s tér fogat – amely változhat az egyensúlyi összetétellel – az egyszerű térkitöltési modellel adható meg [17–19]:

$$V^s = t^s a^s = n_1^s V_{m,1} + n_2^s V_{m,2} = n_{1,0}^s V_{m,1} \quad (4a)$$

$$n_{1,0}^s = n_1^s + m_2^s = n^s x_2^s + m^s x_2^s \quad (4b)$$

ahol $n_{1,0}^s$ a tiszta 1-es komponens adszorpció s kapacitása. Mivel a biner elegyekre vonatkozó adszorpció s anyagmérleget az Ostwald–de Izaguirre-egyenlet adja meg [7–10]:

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^s - n^s x_1 = n^s (x_1^s - x_1) \quad (5)$$

amely a határfelületi réteg anyagtartalma és a mérhető adszorpció s többlet közötti összefüggés. A fenti egyenletek kombinációjával szintén megadható az adszorpció s réteg ϕ_1^s összetétele mint a tömbfázis ϕ_1 összetétel függvénye [22–24]:

$$\phi_1^s = \phi_1 + \frac{n_1^{\sigma(n)} V_{m,2} / V_{m,1}}{(x_1 + r x_2) V^s / V_{m,1}} \quad (6)$$

Az adszorpciós réteg vastagsága pedig az alábbi egyenlettel számítható [22, 23]:

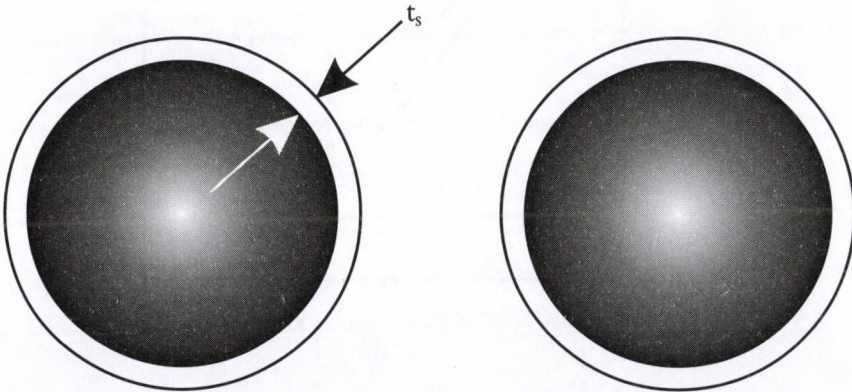
$$t^s = \frac{n_1^{\sigma(n)} V_{m,2} \phi_1}{a^s (\phi_1^s - \phi_1) x_1} \quad (7)$$

A fenti egyenletekből számított adatok alapvetően fontosak ahhoz, hogy a kolloid diszperziók stabilitását nemelektorlit-rendszerekben megadjuk, mivel az adszorpciós réteg összetétele és kiterjedése befolyásolja a kolloid-részecskék közötti kölcsönhatásokat (3. ábra). Ezen ún. interpartikuláris kölcsönhatások a diszpergált részecskék (A_p) és a folyadék (A_m), valamint a kölcsönhatást jelentősen befolyásoló adszorpciós réteg (A_s) ún. Hamaker-állandójától függenek, amelyet a következő egyenlet szerint számíthatunk (4. ábra) [24–26]:

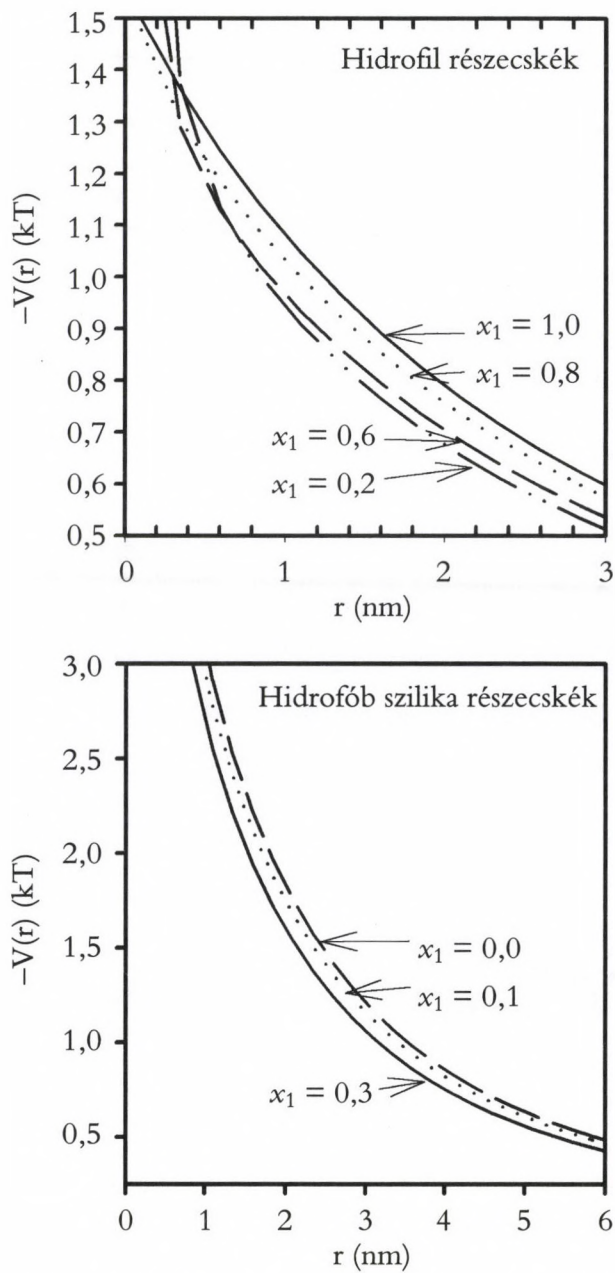
$$A = \frac{27}{64} h\nu_p \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \right)^2. \quad (8)$$

A vonzási potenciálokra vonatkozó egyenlet a következő hidrophil és hidrofób nanorészecskék kolloidstabilitása biner elegyekben [23–27]:

$$V_A = -\frac{1}{12} \left[H_s (A_s^{1/2} - A_m^{1/2})^2 + H_p (A_p^{1/2} - A_s^{1/2})^2 + 2H_{ps} (A_p^{1/2} - A_p^{1/2}) (A_s^{1/2} - A_m^{1/2}) \right] \quad (9)$$



3. ábra. A Hamaker-állandók számításához szükséges részecskeadszorpciós réteg-közeg modell



4. ábra. Az interpartikuláris kölcsönhatásokra vonatkozó vonzási potenciálfüggvények különböző összetételű etanol(1)-toluol(2) elegyekben

ahol az A_p a részecske Hamaker-állandója, A_s az adszorpciós réteg Hamaker-állandója, A_m a közeg Hamaker-állandója. A H_p és H_{ps} tagok a részecske geometriai adataiból számíthatók [23–27].

A diszperz rendszerek szerkezetének és részecskék közötti kölcsönhatások vizsgálatára kiválóan használhatók az elektromágneses hullámok szóródására alkalmas mérőműszerek. Ha a statikus fényszóródást és az ún. kis szögű röntgenszórást egy gömb alakú, 50 nm átmérőjű részecskére az alábbi egyenlet alapján kiszámítjuk, akkor az 5. ábrán látható szórásfüggvényt kapjuk [28, 29]:

$$I(h) = \frac{1}{V^2} \int_0^\infty p(r) \frac{\sinh r}{hr} dr = \frac{(\sinh R - hR \cosh R)^2}{(hR)^6}, \quad (10)$$

ahol h a szórásvektor, R a részecske sugara, $p(r)$ pedig az ún. távolságeloszlási függvény. Látható, hogy a kis szórásvektor- (h) tartományban a fény hullámhossza alkalmas, még nagyobb szórásvektor-tartományban a rövid hullámhosszú röntgensugárzás alkalmas a megfelelő szerkezeti információk számításához [28].

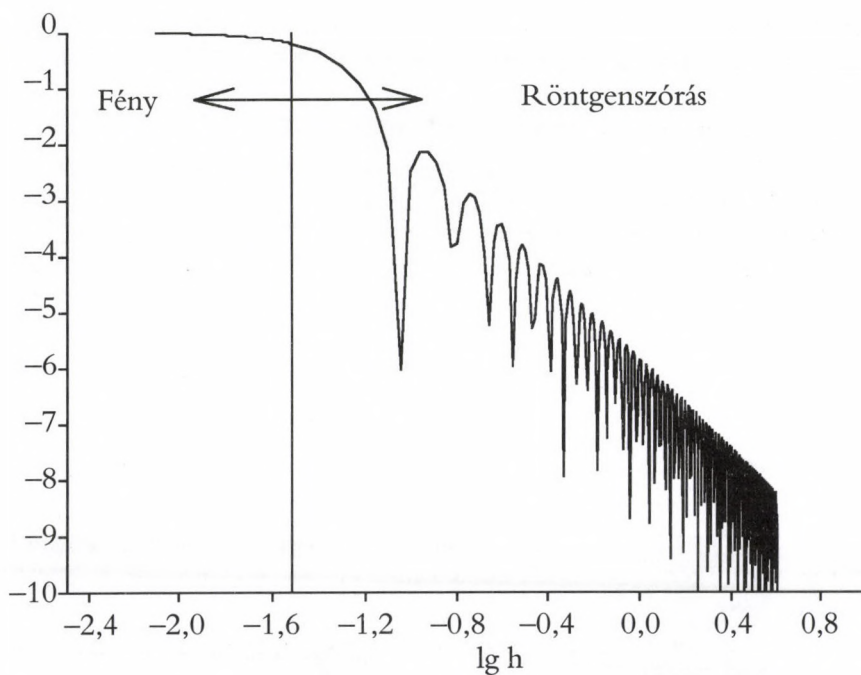
A statikus fényszórás esetében a Zimm-féle összefüggés alapján a nanorészecskék mérete és a nanorészecske „szolvatációjára” jellemző ún. második viriál koefficiens (B_2) etanol (1)-toluol (2) elegyben kiszámítható az alábbi egyenlet szerint [29]:

$$R(h) = \frac{I(h)}{r^2 I_0} = \frac{n_0^2 4\pi^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 c \left(1 + \frac{R_g^2}{3} h^2 \right) \left(\frac{M}{1 + 2B_2 c} \right) \quad (11a)$$

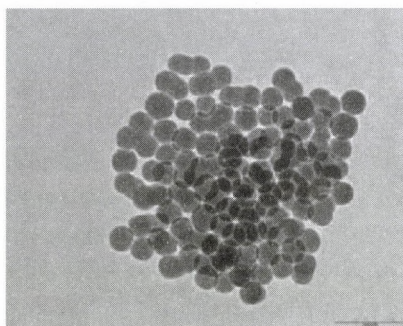
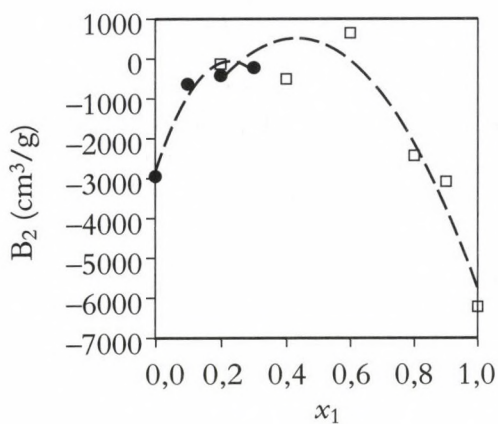
ahol $I(h)$ a mért szögfüggő szórt intenzitás, r a detektor távolsága a mintától, I_0 a megvilágító fény intenzitása, $R(h)$ az ún. Rayleigh-tört, K egy optikai állandó, M a részecske tömege, R_g a részecske girációs sugara, c a részecskekoncentráció, és B_2 a második viriálegyüttható, és amiből

$$\frac{Kc}{R(h)} = \frac{1}{M} \frac{1}{1 + \frac{R_g^2}{3} h^2} (1 + 2B_2) \approx \frac{1}{M} \left(1 - \frac{R_g^2}{3} h^2 \right) (1 + 2B_2 c) \quad (11b)$$

segítségével B_2 értéke egyszerű egyenes illesztéssel adódik [29].



5. ábra. A fény- és röntgensugár-szóródás nanorészecskéken:
SAXS és SLS intenzitás (I) vs. szórásvektor- (h) függvény 50 nm-es részecskéken



6. ábra. A Zimm-módszerrel számított viriál koeficiensek hidrofób (•) és hidofil (□)
szilikarészecskékre etanol(1)-toluol(2) elegyekben

A 6. ábrán a 11b egyenlet szerint az etanol-toluol elegyekben az 50 nm átmérőjű monodiszperz, ún. Stöber-szilikarészecskék stabilitására jellemző B_2 értékek láthatók a teljes elegysorban hidrofil és hidrofób részecskékre. Megállapítható, hogy a hidrofil szilikarészecskék az etanolban dús elegyekben ($x_1 = 0,5-1,0$) jól nedvesednek, míg a sztearil-alkohollal hidrofobizált szilikarészecskék a toluolban dús elegyekben stabilak. A hidrofil és hidrofób részecskéket tartalmazó diszperziók az $x_1 = 0,3-0,4$ összetétel-tartományban instabilak, azaz a részecskék aggregátumokat képeznek, az adszorpciós réteg stabilizáló hatása a nevezett összetétel-tartományban nem érvényesül. Erről tanúskodnak a vonzási potenciálra a (9) egyenlet szerint kiszámított függvények is, amelyek szintén ebben a tartományban maximális vonzást mutatnak [23, 27]. A biner elegyszuszpenziókban végzett SAXSmérésekből a szórásfüggvény indirekt Fourier-transzformációs modelljéből kiszámíthatók az elektronsűrűség-eloszlási függvények.

$$I_m(h) = \sum_j c_j \frac{I_m(h_{\min})}{i_j(h_{\min})} i_j(h) \quad (12a)$$

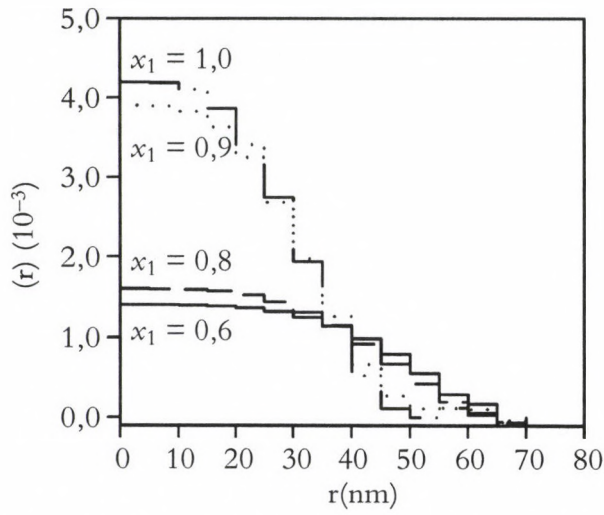
$$i_j(h) = \frac{1}{V_m^2} \int_0^\infty p_j(r) \frac{\sinh r}{hr} dr = 9 \frac{(\sinh R_j - hR_j \cosh R_j)^2}{(hR_j)^6}$$

$$\text{ahol } \sum_j c_j = 1$$

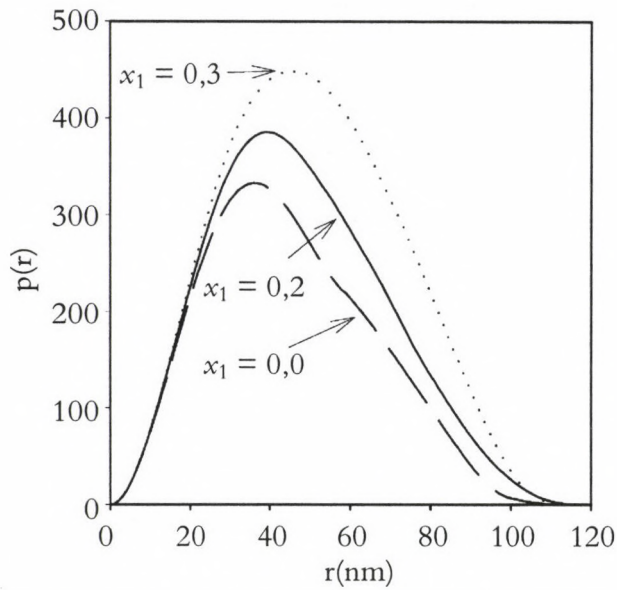
$$P_m(r) = r^2 \gamma_{0m}(r) = \text{Konst.} r^2 \sum_j \frac{c_j}{i_j(h_{\min})} \gamma_{0j}(r) \quad (12b)$$

ahol a mért $I_m(h)$ intenzitásfüggvényt illesztettük R_j sugarú egyrészecske-szórásfüggvények ($i_j(h)$) súlyozott összegével (12a egyenlet), ahol c_j a súlyfaktor. Az illesztés eredményeként a (12b) egyenletből adódik a keresett távolságeloszlási függvény $p_m(r)$, ahol r a tömegközépponttól mért távolság.

A 7. ábrán a hidrofil részecskékre az elektronsűrűség-eloszlási függvényeket mutatjuk be etanol-toluol elegyekben, $x_1 = 0,6-1,0$ összetétel-tartományban. Látható, hogy a maximális stabilitás $x_1 = 0,9-1,0$ (tisztá etanol) összetételnél található, mivel a hidrofil részecskék kiválóan nedvesednek, és kiterjedt adszorpciós réteggel ($t = 2,6$ nm) rendelkeznek etanolban. A $r(r)$ értéke jelentősen csökken, ha a nedvesedés visszaszorul ($x_1 = 0,8-0,6$) és a részecskék aggregációjára való hajlama növekszik, mivel r értéke 50 nm-



7. ábra. Az elektronsűrűség-eloszlási függvények hidrofíl szilikarészecskéken különböző összetételű etanol(1)-toluol(2) elegyekben



8. ábra: A párkorrelációs függvények hidrofób szilikarészecskékre különböző összetételű etanol(1)-toluol(2) elegyekben

ról 70 nm-re növekszik. A SAXS-mérésekből a 12b egyenlet szerint a párkorrelációs függvények $p_m(r) = f(r)$ is kiszámíthatók, jellemezve ezzel a diszperz rendszerben uralkodó aggregációs viszonyokat. A hidrofób részecskékre vonatkozó adatokat a 8. ábrán mutatjuk be a különböző összetételű etanol-toluol elegyekben. Az ábrán az eloszlási függvény maximuma 35–50 nm mérettartományban található, jelezve a hidrofób részecskék összekapcsolódását a növekvő etanolkoncentráció hatására.

Ultravékony nanofilmek és nanorészecskék előállítása és a nanoszerkezetű anyagok minősítése

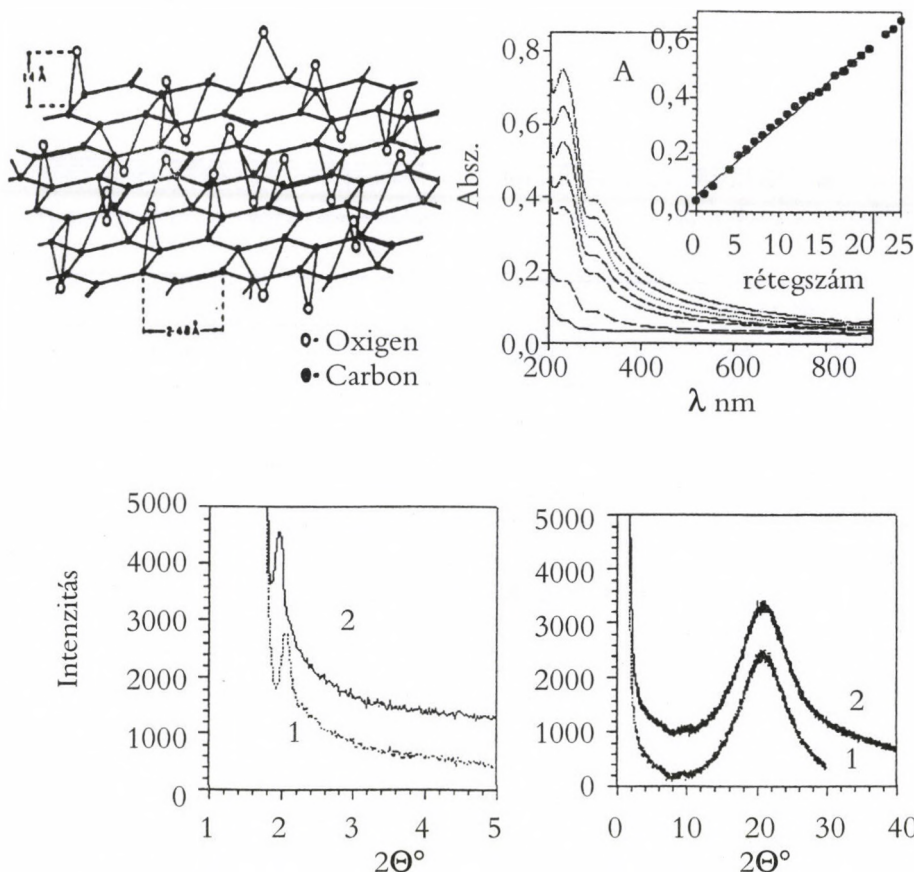
Az adszorpciós jelenségek tanulmányozása és a határfelületi rétegek szerkezetének, valamint a részecskék közötti kölcsönhatásoknak megismerése lehetőséget ad arra, hogy különböző lamellás szerkezetű anyagból (pl. agyagásványokból vagy grafit-oxidból) – melyek vastagsága kb. 1 nm – ultravékony filmeket állítsunk elő. A lamellák az adszorpciós erők hatása miatt önrendeződésre képesek és a rétegszámtól függően 5–100 nm vastagságú rétegek állíthatók elő sík felületen [30, 31]. Így pl. grafit intenzív oxidációjával nyert grafit-oxidból készült nanofilmek adszorpciós spektrumát és XRD-felvételét láthatjuk a 9. ábrán. A filmeket egyszerű adszorpciós eljárással állítottuk elő a negatív felületi töltésű grafit-oxid szuszpenzióban és az ellenkező töltésű kationos polimer oldatba való váltakozó bemerítéssel, mosással és szárítással (10. ábra).

A grafit-oxidot szintén bemerítéssel módszerrel hidrazinnal redukálhatjuk, és így lényegesen kisebb kristálméretű, nanoszerkezetű, ultravékony grafitfilmet kapunk [30]. Az önrendeződő struktúrákat nanorészecskékből (pl. ZnO félvezető nanorészecskékkal) és a polimer helyett rétegszilikátokkal (pl. montmorillonit, hektorit) is előállíthatjuk. A film stabilitását a különböző rétegekben lévő ellentétes töltések biztosítják (11. ábra). A filmek felületének szerkezete atomerő-mikroszkóppal vizsgálható, amelyről a 12a és b ábrák adnak részletesebb betekintést.

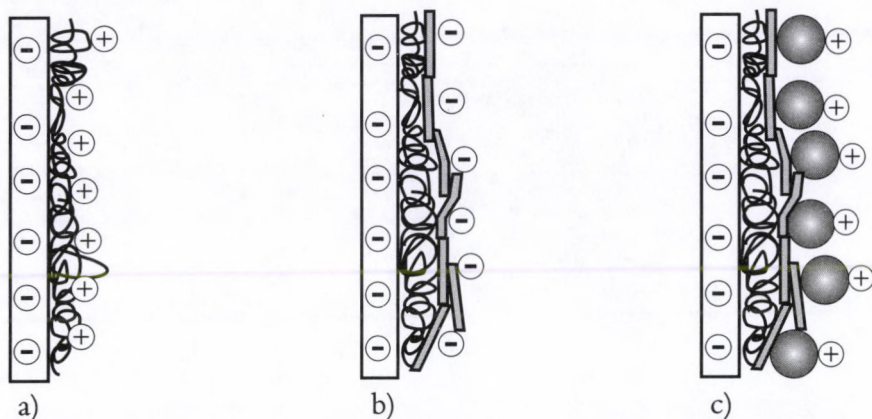
A filmek vastagságáról az ún. felületi plazmon spektroszkópia alkalmazásával kaphatunk közvetlen mérési adatot. A filmet ebben az esetben vékony (kb. 40–50 nm) aranyfilm felületén állítjuk elő, és azt a 13. ábrán bemutatott berendezés prizmájára helyezzük. Egyszerű He-Ne (3–5 mV teljesítményű) lézert alkalmazva mérhetjük az aranyfilm reflexiós spektrumát. Ha az aranyfilm felületére egyre növekvő rétegszámban filmeket rögz-

zítünk, a spektrum a 14. ábrán bemutatottak szerint a nagyobb szögtartomány felé eltolódik. A függvények Fresnel-egyenlet szerinti értékelésével a rétegvastagság meghatározható.

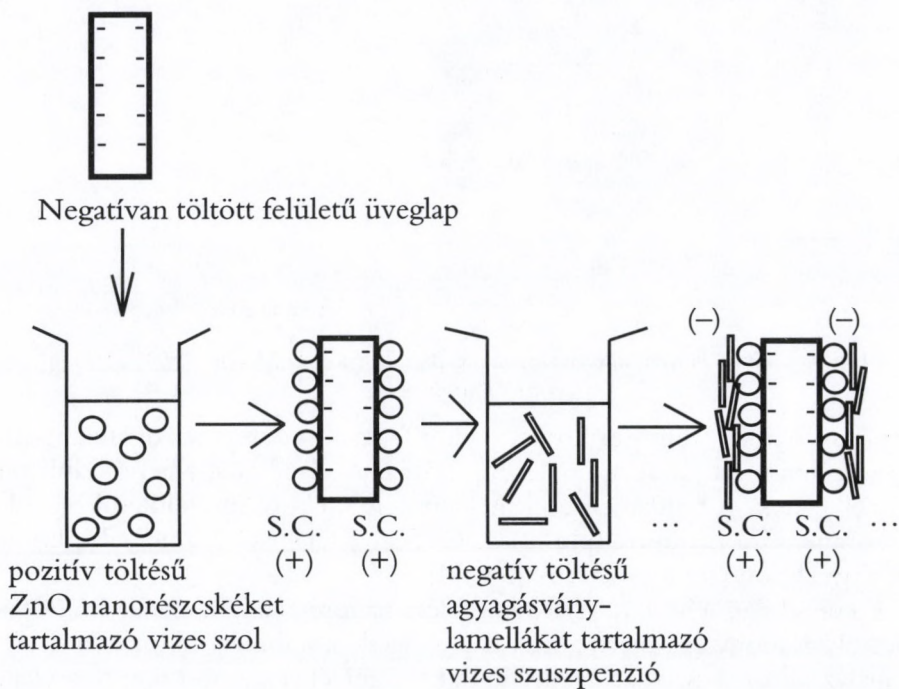
A réteges szerkezetű szilikátásványok kiválóan alkalmasak arra, hogy felületükön és interlamelláris terükben néhány nanométer átmérőjű részecskéket állítsunk elő kolloid szuszpenziókban. Az eljárásokban fontos szerepet töltenek be a stabilizálószerkezetek, amelyek a kialakult nanorészecskéket megóvják az aggregációs folyamatoktól, így igen kicsi (néhány nm mérettartományba eső) részecskék előállítása is elérhetővé válik. A természetes



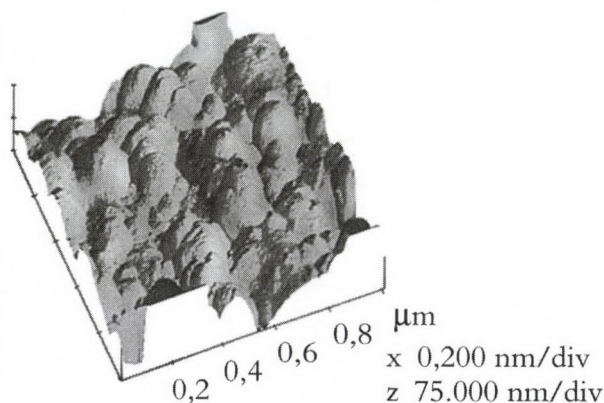
9. ábra. A grafit-oxid és grafit ultravékony nanofilmelek szerkezetére vonatkozó abszorpció spektróscópiái és röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei



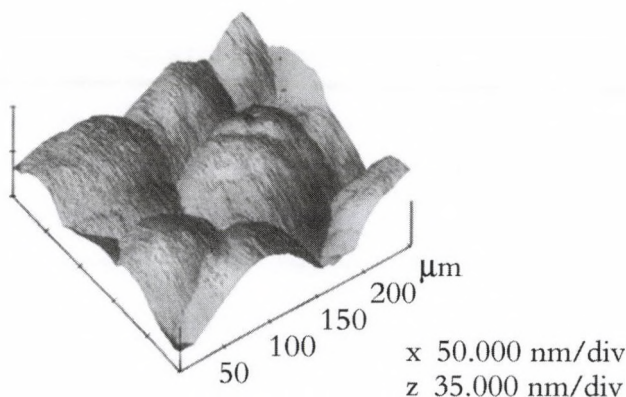
10. ábra. Nanofilmelek előállítása immerziós módszerrel
különböző polielektrolit/rétegszilikát/félvezető rendszerekre: a) polielektrolit-adszorpció,
b) rétegszilikátok megkötése, c) nanorészecskék megkötése



11. ábra. Nanofilmelek előállítása immerziós módszerrel
félvezető nanorészecske/szilikát lamella rendszerekre



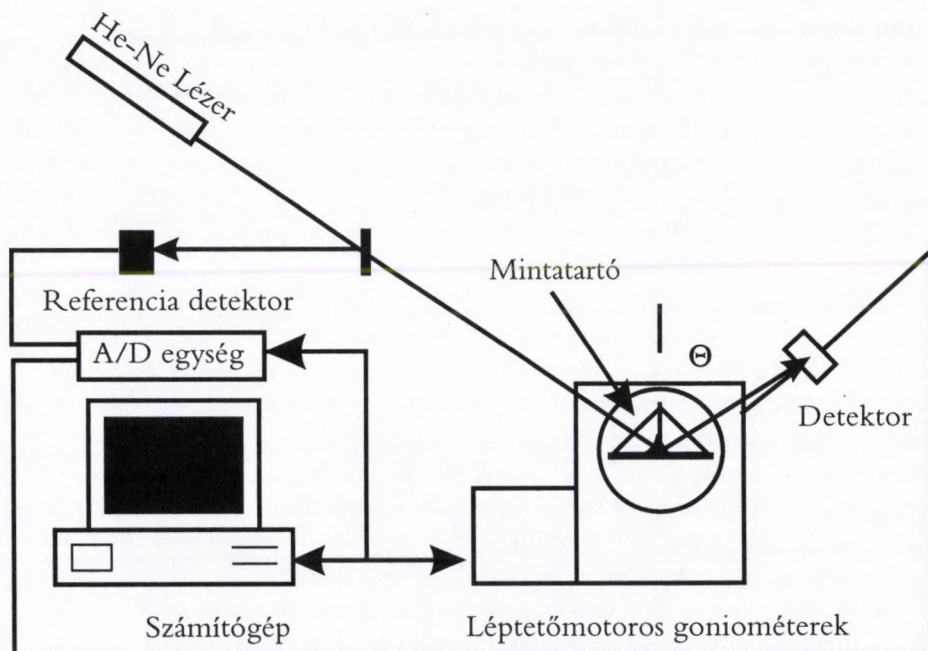
12a ábra. ZnO/hektorit ultravékony nanofilm felületének AFM-képe 1x1 mikrométer felületen



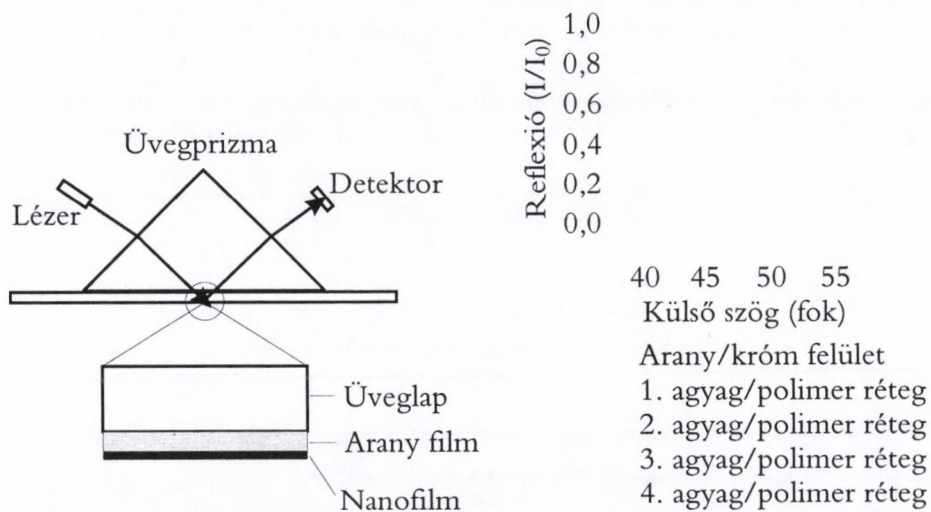
12b ábra. ZnO/hektorit ultravékony nanofilm felületének AFM-képe 250 × 250 nm részlet kinagyításával

agyagásványok (montmorillonit, hektorit, szaponit stb.) azért alkalmasak erre a célra, mert jól duzzadnak vizes közegben, és így nagy belső felülettel rendelkeznek. A szilikátlemezek negatív töltésűek, és így felületükön töltéskompenzáló kationok (pld. Na^+ , Ca^{2+} stb.) találhatók, amelyek pl. nemfém kationokra cserélhetők [33, 34].

A különböző félvezető és átmeneti fém nanorészecskék előállítására számos olyan módszer ismert, amelyek a részecskék stabilizálásához és a méret szabályzásához asszociációs kolloidokat (micellákat, mikroemulziókat, Langmuir–Blodgett filmeket vagy egyéb önrendezőző rendszereket használnak fel [35–37]. Az ismert szintézismódszerek között mind organikus,



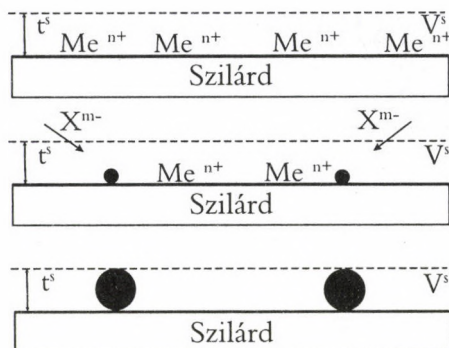
13. ábra. Felületi plazmonspektrumok mérésére alkalmas berendezés vázlatja



14. ábra. A felületi plazmonspektroszkópia mérési eredményei aranyfilmen és különböző polimer szilikátréteg szendvicsek felvitele után

mind vizes közegben lejátszódó reakciók találhatók. Az eljárásokban fontos szerepet töltenek be a stabilizálószerrek, amelyek a kialakult nanorészecskéket megóvják az aggregációs folyamatoktól, így igen kicsi (néhány nm méretű) részecskék előállítása is elérhetővé válik. A legtöbb esetben polimereket, alkil-ammonium sókat, tenzideket használnak stabilizálószerként, amelyek segítségével kis részecskeméretű szolokat szintetizálnak. Micellák és mikroemulziók belső terében is előállíthatók a szabályozott és kívánt méretű kolloidrészecskék [38, 39]

Korábbi munkáinkban mi a szilárd/folyadék határ felületű adszorpciós réteget mint „nanofázisú reaktort” alkalmaztuk nanokristályos félvezetők (CdS, ZnS, TiO_2) előállítására, illetve az agyagásvánnyal való stabilizálására [40]. A CdS és a ZnS nanorészecskék úgy a szférikus hodozók (amorf SiO_2), mint a réteges szerkezetű anyagok (hidrofil és hidrofóbizált rétegszilikátok, kettős hidroxidok) felületén előállíthatók [40–42]. Az eljárás lényege az, hogy a folyadékban diszpergált szilárd részecskék felületén lévő adszorpciós rétegben adszorbeáltatjuk a nanokristályos anyag prekursor ionjait, és a szintézist a megfelelő redukálószer (alkoholok, hidrazin stb.) bevitelével a felületi rétegben hajtjuk végre. A prekursorok oldékonyságát úgy állítjuk be a diszperziós közeg megválasztásával, hogy ebben a prekursor ionok gyakorlatilag ne oldódjanak. Ha az oldékonyság nem jelentős a folyadékfázisban, akkor a prekursor ionok preferáltan adszorbeálódnak a szilárd felületen, és a tömbfázisban koncentrációjuk közel zérus lesz [40, 41]. Ebben az adszorpciós egyensúlyban lévő rendszerhez hozzáadva a redukálószer, a részecskék növekedése csak a felületi adszorpciós rétegben történik, a nanokristályok a felülethez tapadva növeszthetők ellenőrizhető mértékben és méretben (15. ábra). Ezt az eljárást *kontrollált kolloidszintézis*-



15. ábra. A prekursor ionok adszorpciója és a nanorészecskék növekedése a határfelületi rétegben mint nanoreaktorban

nek is tekinthetjük, amely lényegesen különbözik a fémkatalizátorok előállításához ismert impregnációs technikától.

Munkánkban lényegében két új eljárást mutatunk be a félvezető oxidok, szulfidok és palládium nanorészecskék előállítására polimerekkel, illetve polimerek felhasználása nélkül, montmorillonit rétegszilikáton. Azon előállítási technikánál, melynél vizes közegben polimerek alkalmazása nélkül állítunk elő nanorészecskéket, a hidrofil agyagásvány ioncserélő tulajdonságát használjuk ki. Biner nem elektrolit elegyek esetén már a szelektív szorpció ad lehetőséget arra, hogy a részecskék redukciója az ásvány felületén, illetve interlamelláris terében menjen végbe, kiküszöbölve a makrokristályok keletkezését a tömbfázisban. A módszer kidolgozásakor először is megfelelő összetételű biner elegyet kell keresnünk, ahol az egyik komponens – az alkohol, mint redukálószer – preferáltan adszorbeálódik a hidrofil szilikátfelületen, kiküszöbölve így a fémionok tömbfázisbeli redukcióját. A másik feladat: vizes közegben meg kellett határozni a prekursor ionok adszorpciós izotermáját, hogy a kiindulási körülmények az ioncsere-folyamatoknak kedvezzenek, a bevitt prekursor teljes mennyisége a felületre kerüljön és tömbfázisbeli koncentrációja gyakorlatilag zérus legyen. *A nanofázisú reaktor alkalmazásának lényege éppen az, hogy a diszperziós közegben mint tömbfázisban nem képződik részecske.* Különösen jó lehetőséget biztosítanak a fenti eljárásokhoz a réteges szerkezetű szilikátlamellák, mivel a prekursorok adszorpciója és az azt követő nanorészecske-képződés és -növekedés a lamellák közötti interlamelláris térben sztérikus okok miatt is korlátozott (15. ábra).

A félvezető nanorészecskék optikai tulajdonságainak jellemzésére spektrofotometriás vizsgálatokat végeztünk. A spektrofotometriás mérések azon jelenségen alapulnak, hogy a nanorészecskék a megfelelő hullámhosszal rendelkező elektromágneses sugárzást elnyelik, és a részecskékben levő elektronok gerjesztődnek. A vegyértéksáv és a vezetési sáv közötti energiakülönbség (E_g) a tiltott sáv energiája, amely a részecskeméret csökkenésével növekszik. A részecskeméret csökkenésével az abszorpciós él a kisebb hullámhosszak felé tolódik el a spektrumban. Azon λ_g hullámhosszból, ahol az abszorpciós él a spektrumon megjelenik, számítható az E_g energia a következő egyenlet segítségével:

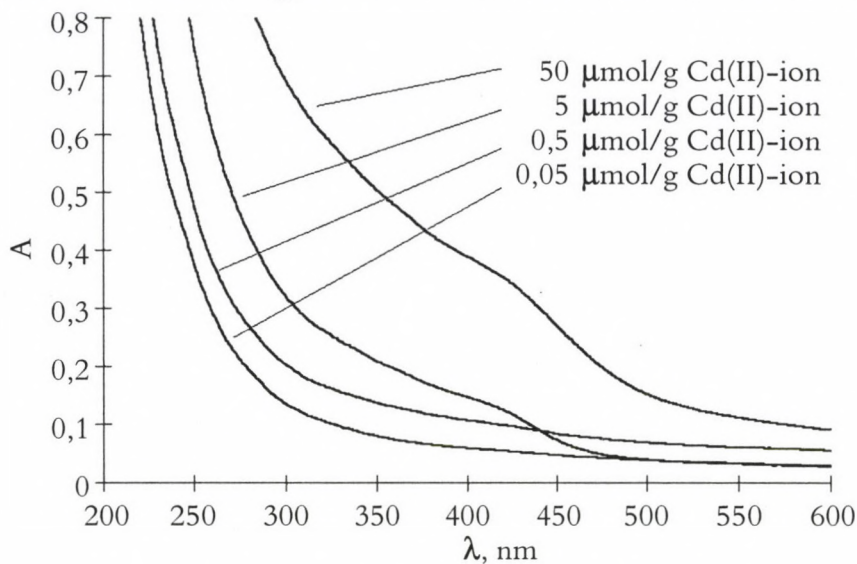
$$E_g = h \cdot n_g = h \cdot c / \lambda_g, \quad (13)$$

ahol: E_g a tiltottsáv-energia, h a Planck-állandó, n_g a gerjesztési frekvencia, c a fénysebesség és λ_g a tiltottsáv-hullámhossz. A számított E_g értékeket a d_p

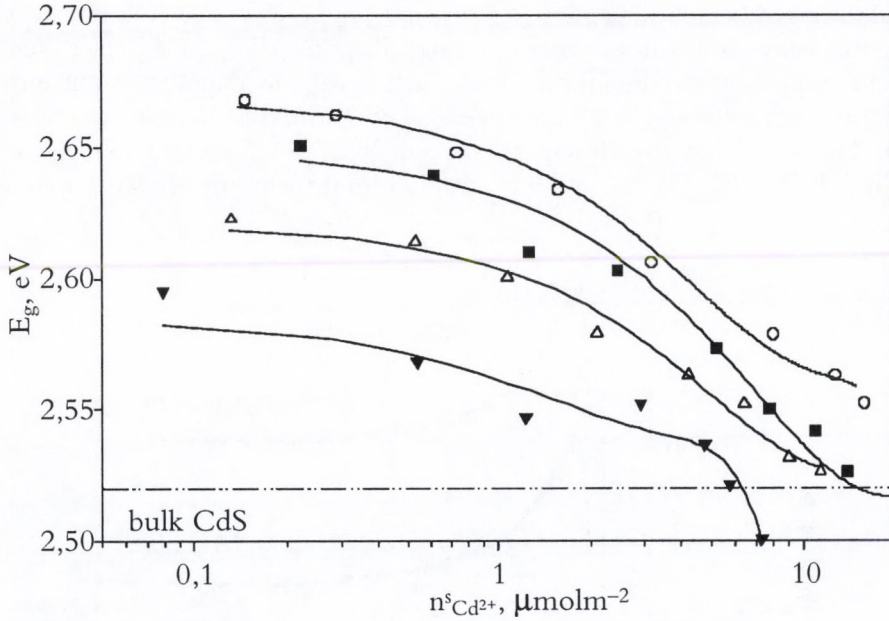
részecskeátmérő számítására használhatjuk fel, melyhez a Brus-egyenlet nyújt segítséget [43]:

$$E_g = E_{g,bulk} + \frac{h^2}{2d_p^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{3,6e^2}{4\pi\epsilon d_p} \quad (14)$$

ahol $E_{g,bulk}$ a tömbfázisban levő félvezető tiltott sáv energiája, h a Planck-állandó, m_e az elektron effektív tömege a félvezetőben, m_h a lyuk effektív tömege a félvezetőben, e az elektron töltése, ϵ pedig a félvezető relatív permittivitása. Az abszorpciós spektrumok vizsgálatakor megfigyelhetjük, hogy az abszorpció él a kisebb hullámhosszak felé tolódik el a koncentrációk (és a részecskeméret) csökkenésével (16. ábra). Egyúttal az is jól megfigyelhető, hogy a prekursor ionok koncentrációjának csökkenésével az elnyelés intenzitása is csökken, mivel kevesebb részecske képződik a hordozó felületén. Ha a lamellás szerkezetű aluminoszilikátokat, pl. a hektoritot használjuk hordozóként, akkor arra számítunk, hogy a képződő részecskék az interlamelláris térben keletkeznek. A nagyobb méretű részecskék létrejötte azzal magyarázható, hogy a magasabb koncentrációknál a tömbfázisban is megindulhat a részecskék növekedése, ami durvább, esetleg mikrométeres nagyságrendű csapadékképződést okozhat. Ezenkívül előfordulhat az is, hogy a szilárdfelületen a részecskék tovább növeked-



16. ábra. CdS nanorészecskék fényabszorpciós spektruma hektorit rétegszilikáton



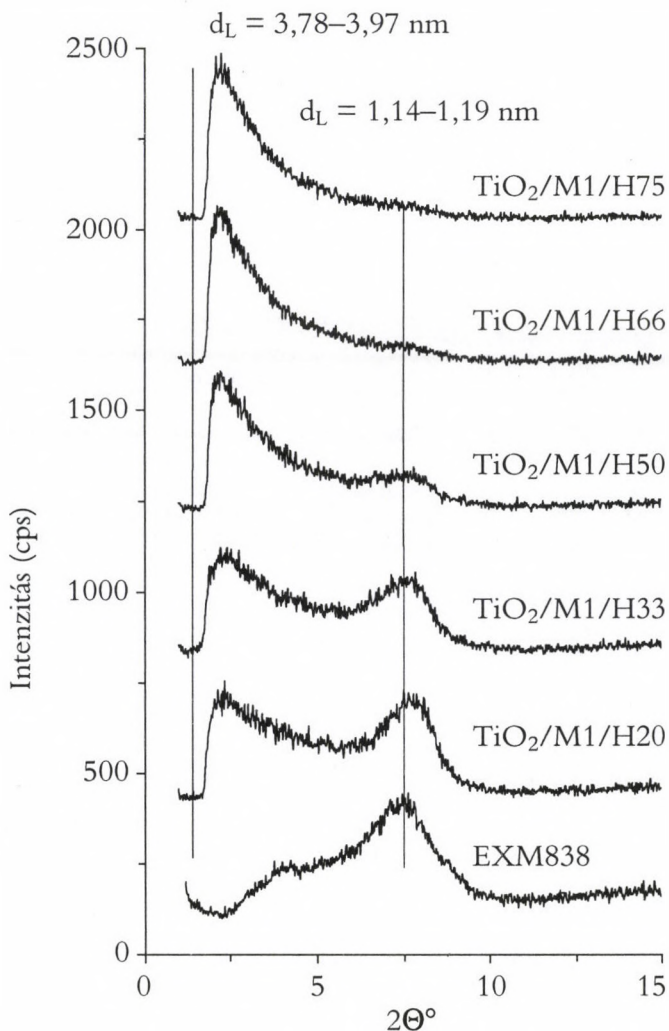
17. ábra. A tiltottsáv-energiák változása a prekursor ionok adszorpciójának függvényében

nek, illetve az egyes primer részecskék a felületen nagyobb klaszterekké aggregálódnak. A számítható részecskeméret a következő

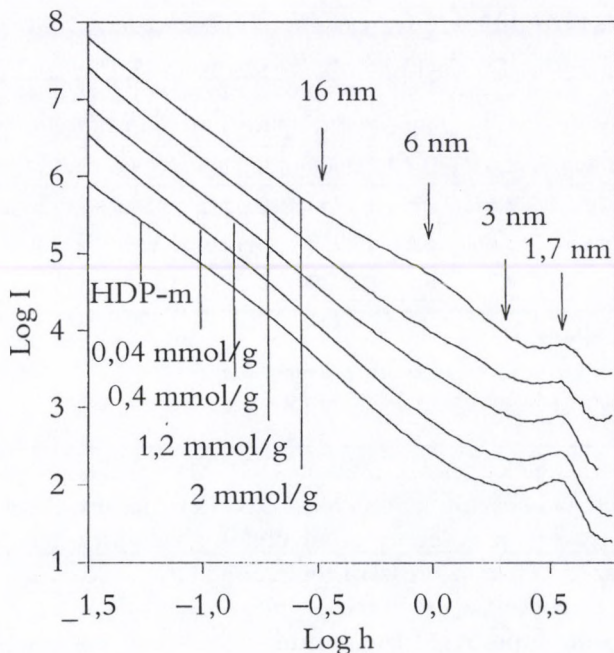
$$d_p = \frac{\frac{3,6e^2}{4\pi\epsilon} - \sqrt{\left(\frac{3,6e^2}{4\pi\epsilon}\right)^2 - 4(E_{g,\text{bulk}} - E_g) \cdot \frac{h^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)}}{2(E_{g,\text{bulk}} - E_g)} \quad (15)$$

egyenlettel számítható, amelyben konstansok mellett a nanorészecske átmérőjét az abszorpciós küszöb értékéből számított tiltott energiasáv határozza meg. Az adatokból megfigyelhető, hogy preparáláskor az adszorpciós rétegbe, illetve az interlamelláris térbe juttatott ionok mennyisége és a belőlük képződött nanorészecskék átmérője között arányosságot tükröző összefüggés van. A nagyobb részecskék a nagyobb koncentrációnál képződnek, ami a λ_g hullámhosszak növekedésében és így a tiltott sáv energiájának csökkenésében nyilvánul meg. A 17. ábrából kitűnik, hogy a CdS félvezető tiltottsáv-energiája az adszorbeálódott Cd^{2+} ionok felületi sűrűségével szabályozható.

A nanorészecskék képződése a röntgendifrakciós vizsgálatok szerint is jelentős változásokat hoz létre a kiindulási állapothoz képest. Új, éles csúcs jelenik meg a diffraktogramon a kis szögek tartományában, ha a montmorillonit szerkezetébe TiO_2 nanorészecskéket építünk be. Mind az öt vizsgált TiO_2 -koncentrációnál jelentkezik a $d_L = 3,78\text{--}3,97$ nm tartományban az interkalációra jellemző reflexió, míg a montmorillonit eredeti csúcsa a



18. ábra. ATiO_2 nanorészecskék interkalációja Na-montmorillonitban (EXM838).
A beépülő félévezető mennyisége 20–75 % között változik



19. ábra. A CdS nanorészecskék SAXS szórásgörbéi HDP-montmorillonitokon különböző CdS (0,04–2 mmol/g) koncentrációknál

beépülés mértékének előrehaladtával fokozatosan eltűnik. A vizsgálatok tehát 2,7–3 nm-es részecskék jelenlétét igazolják, melyek az interlamelláris térben foglalnak helyet (18. ábra). Összegezve azt állapíthatjuk meg, hogy nagyszögű röntgendiffrakciós vizsgálatok segítségével megállapítható a nanorészecskék jelenléte a megfigyelt rendszerekben. Az átlagos lamellatávolság jelentős mértékben növekszik, eszerint a részecskék az interlamelláris térben maradnak. A CdS- és TiO_2 -részecskék az eredetileg jól rendezett lamellaszerkezetet megbontják, összekapcsolva a kevésbé rendezett és a kisebb méretű lamellacsomagokat. A mérések alapján tehát kimutatható a nanorészecskék lamellás szerkezetet dezorientáló hatása, illetve egy kétfázisú, nanostrukturált diszperz rendszer keletkezése.

A kisszögű röntgenszórás kifejezetten a nanoszerkezetű anyagok vizsgálatára alkalmas mérés technika, így a félvezető CdS/montmorillonit kompozitok szerkezeti jellemzői (inhomogenitás-hossz, l_1 , Porod-konstans stb.) meghatározhatók. Az 1. táblázatban ezen adatokat mutatjuk be mint a CdS-koncentráció függvényét, de a felületi fraktál-dimenzió (D_s) és a fajlagos felület (S_p) is számítható (19. ábra, SAXS-adatok: 1. táblázat).

1. táblázat. ASAXS-mérések eredményei CdS/HDP-montmorillonitokon

CdS/HDP-montmorillonit nanokompozitok	D_s	K_p	M_1^*	S/V^{**}	S_p	$a^{\text{BET}}(N_2)$	l_1
		nm^{-2}	nm^{-3}	nm^2/nm^3	m^2/g	m^2/g	nm
HDP-montmorillonit	2,61	164,1	3506	0,0463	49,6	21,80	5,60
0,04 mmól CdS/g	2,51	138,1	3230	0,0342	58,9	23,40	10,60
0,4 mmól CdS/g	2,66	238,9	2915	0,0646	113,9	30,60	6,50
1,2 mmól CdS/g	2,70	255,6	2859	0,0748	119,4	–	5,00
2 mmól CdS/g	–	275,3	2931	0,1549	270,3	40,30	4,90

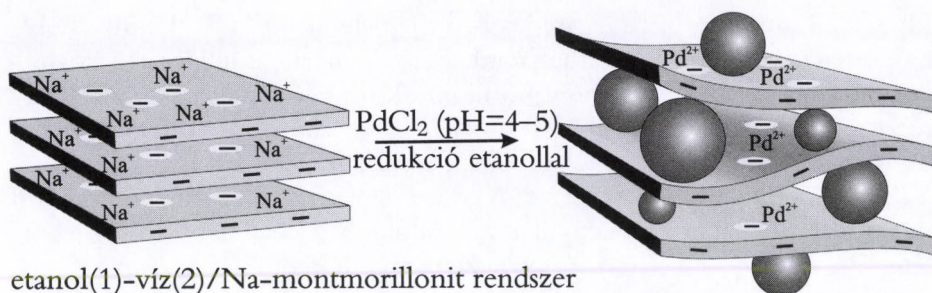
* A szórásgörbe integrálásából számított ún. első momentum

** Az ún. belső fajlagos felület

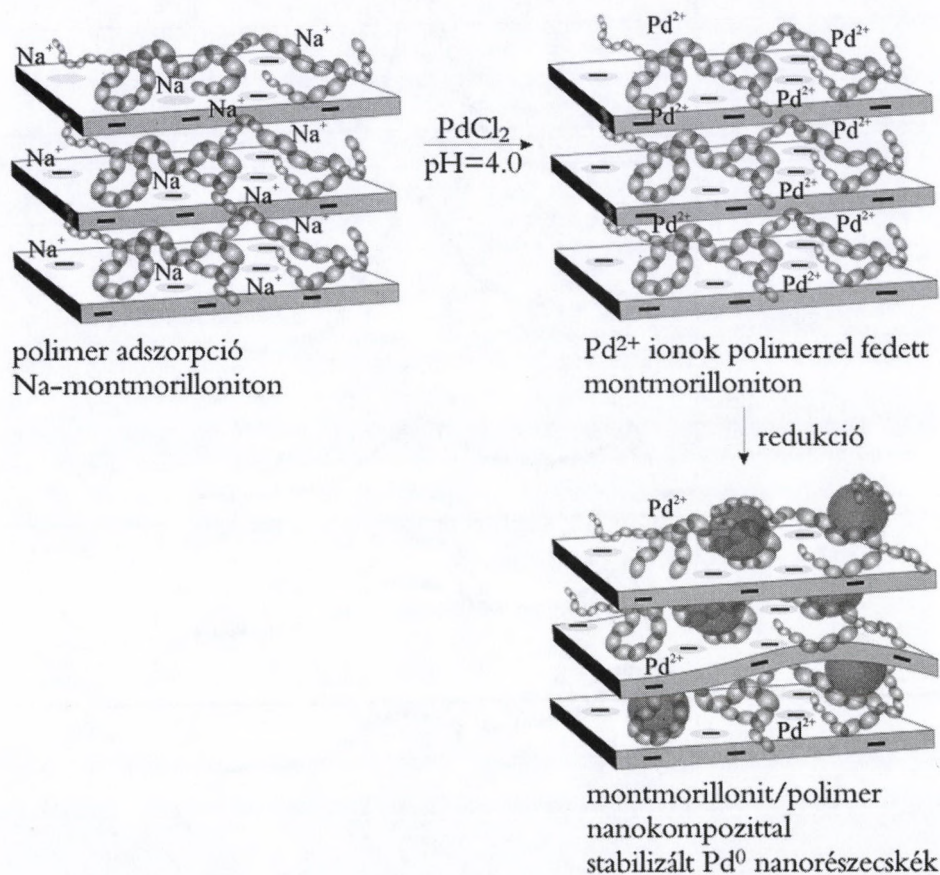
A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok során a rendszerekről felvételek készültek, melyek közvetlen bizonyítékot szolgáltatnak a nanorészecskék jelenlétére. A felvételek alkalmasak arra is, hogy segítségével részecskeméret-eloszlási függvényeket határozzunk meg.

A Pd-nanorészecskék is előállíthatók rétegszilikátokon, ha a prekursorokat ioncsere-adszorpcióval biztosítottuk a felületen. Az adszorpciós izoterma ismeretében számítottuk ki a szükséges prekursor anyagmennyiségét. A redukálószerként használt etanol mennyiségét az etanol(1)-víz(2) elegyadszorpciós többletizotermája és a nanofázisú reaktor megfelelő összetételének függvényében számítottuk ki (20. ábra). A szilárd-folyadék határfelületi réteg tér fogatának kiszámítása céljából elegyadszorpciós többletizotermát határoztunk meg, etanol (1)-víz(2) elegyekben Na-montmorilloniton. Az etanol szelektív szorpciójának ismerete azért fontos a fém nanorészecske preparálása szempontjából, mivel a Pd^{2+} ionok redukciója etanol hatására történik az adszorpciós rétegben. Ahhoz, hogy a fém nanorészecske csak a határ felületi fázisban mint nanoreaktorban a szilárd hordozó felületén keletkezzen, az etanol szelektív feldúsulása szükséges.

Vizes közegben makromolekulás stabilizálással is előállítottunk Pd nanorészecskéket. A szintézishez a nem-ionos poli-N-vinil-2-pirolidont (PVP), illetve a kationos poli-diallil-dimetil-ammónium-klorid (PDDACl) polimert használtunk (21. ábra). A 60 °C-ra melegített, megfelelő összetételű polimer oldatokhoz állandó kevertetés mellett adtuk hozzá a már etanolt is tartalmazó, frissen elkészített 0,5 mM-os palládium-klorid oldatot. A redukció előrehaladása spektrofotometriás úton jól követhető. A kiszáritott minták XRD-felvételein látható a félvezető nanorészecskék interkalációjánál vázolt változás, mivel a montmorillonitra jellemző szerkezet mellett

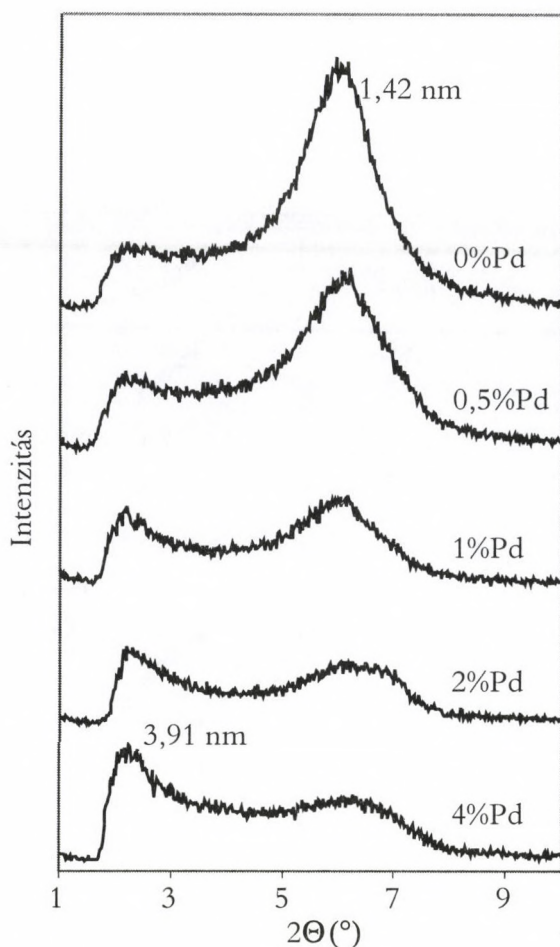


20. ábra. A Pd nanokristályok növekedése hidrofil rétegszilikátokon etanolos redukcióval

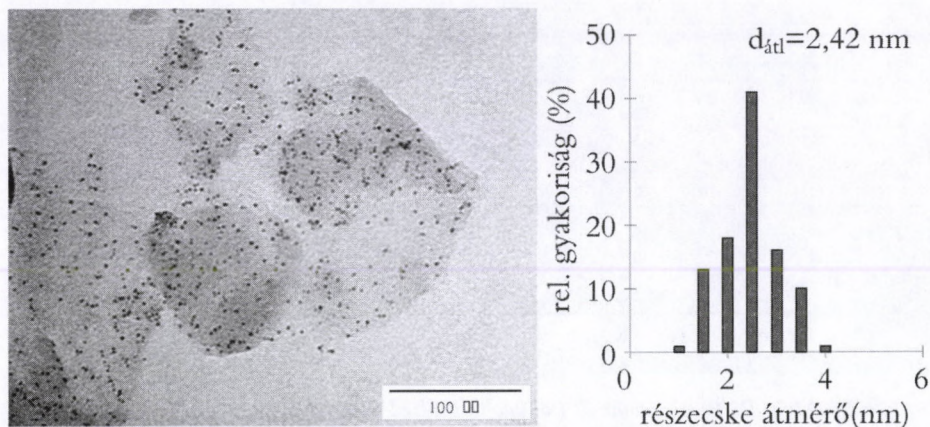


21. ábra. A Pd nanorészecskék előállítás kationos polimer/montmorillonit kompozitokban

($d_L = 1,42$ nm) egy új Bragg-reflexió is megjelenik ($d_L = 3,91$ nm), melynek intenzitása és a szerkezethez rendelhető d_L értéke is jellemző a Pd-tartalomra (22. ábra). A Pd-montmorillonitokban a fém nanorészecskék egy része interkalálódott az eredeti lamellás szerkezetbe, így megnövelte a bázislaptávolságot, a másik részük pedig a külső felületeken helyezkedik el. Az általunk alkalmazott preparációs eljárás sematikus ábráján a röntgendiffrakcióval meghatározott két jellemző és különböző bázislaptávolság jelenlétét és a feltételezett kétfázisú szerkezetet szemléltetjük (20. ábra).



22. ábra. Palládium nanorészecskék interkalációja Na-montmorillonitban (XRD felvételek)



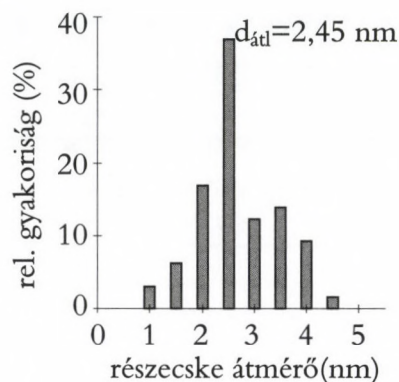
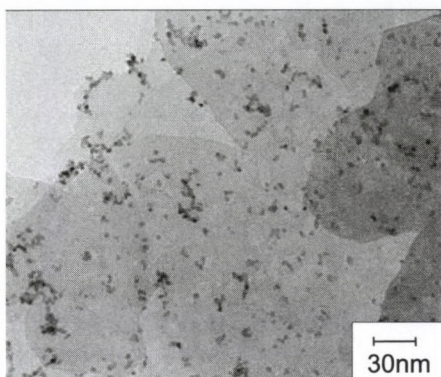
23. ábra. Hidrofóbizált montmorilloniton stabilizált Pd (1,06%) nanorészecskék TEM-képe és méreteloszlása

A TEM segítségével meghatározott felvételek alapján megállapítható, hogy a redukcióval keletkezett nanorészecskék átmérője mindössze 2–3 nm, de vizes közegben polimer hatására megindul a részecskék aggregációja is. A mintákról készült TEM-felvételek és méreteloszlási függvények a

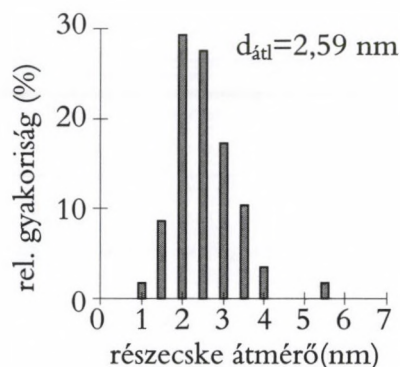
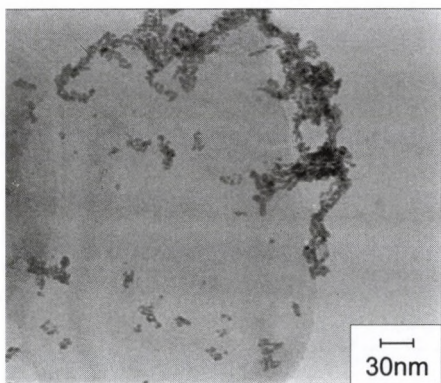
23. és 24a, b ábrákon láthatók. A vizes közegben előállított, polimerrel stabilizált mintákban a részecskék eloszlása polidiszperzebb, több aggregált és kristályos forma figyelhető meg.

Az atomerő-mikroszkópos (AFM) mérés technika lehetőséget biztosít a felületek atomi léptékű felbontásban való megismerésére, de a nanorészecskék jelenlétének megállapítására is kiválóan alkalmas. A 25. ábrán egy hasított rétegszilikát (csillámfelület) AFM-képe látható, ahol felismerhető a felületi oxigénatomok hexagonális elrendeződése. Ha erre a negatív töltésű felületre kationos polimert adszorbeáltatunk, majd arra polimerrel stabilizált Pd nanorészecskéket rétegezzünk a korábbiakban bemutatott önszerveződő rétegek létrehozására alkalmas immerziós technikával, akkor az AFM-felvételen a 26. ábrán bemutatott képet láthatjuk. Megállapítható, hogy a polimerláncok által stabilizált és a polimer filmbe beágyazódott nanorészecskék kiemelkednek a felület síkjából.

A félvezető nanorészecskék a gyakorlatban jól alkalmazhatók környezetre káros szerves anyagok fotooxidációs lebontására. A 27. ábrán erre a célra előállított SnO_2 nanorészecskék elektronmikroszkópos felvételét és XRD-spektrumát láthatjuk Na-montmorillonit hordozón. Hasonló célra előállított TiO_2 nanorészecskék TEM-képét láthatjuk montmorillonitréte-



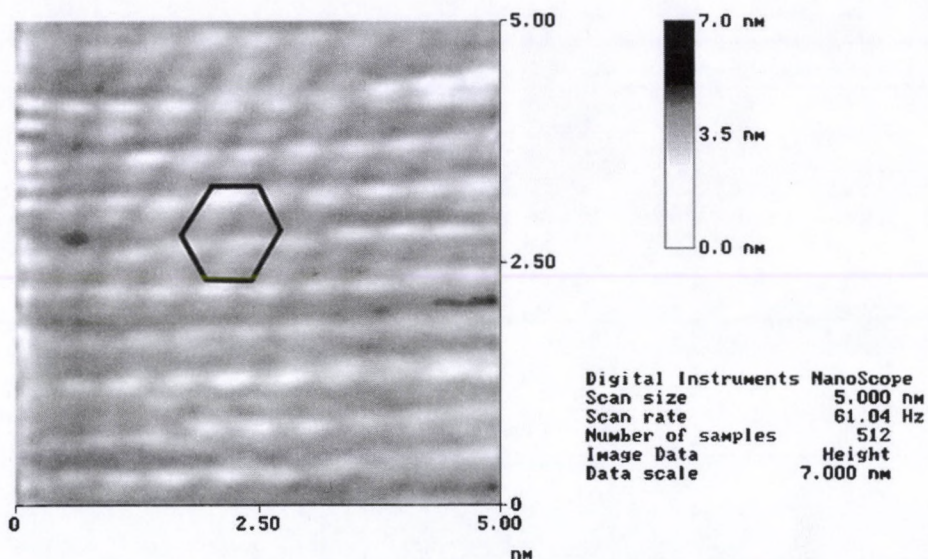
24a ábra. PVP-vel stabilizált Pd/kaolinit TEM-képe (Pd 1%, PVP = 3,8%)



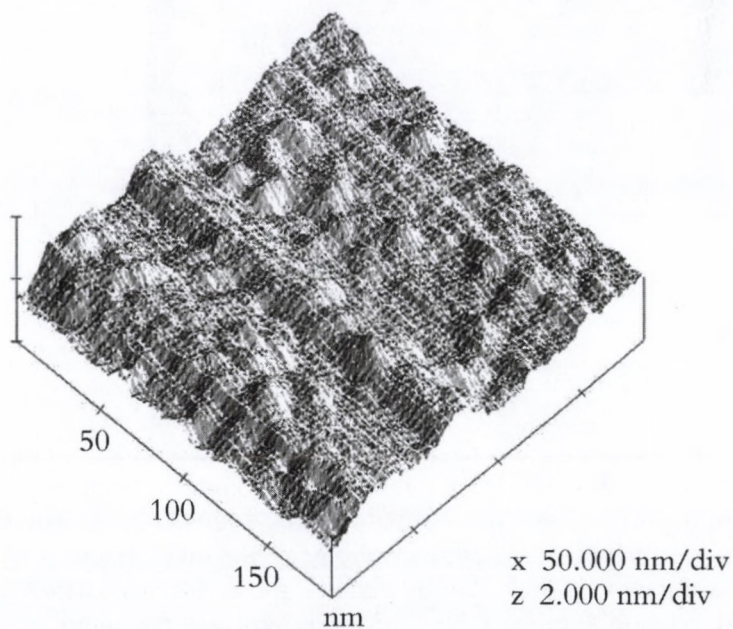
24b ábra. PVP-vel stabilizált Pd/kaolinit TEM-képe (Pd 1%, PVP = 28%)

gekben a 28. ábrán. Az ábrából kitűnik, hogy az átlagos átmérő 3,8 nm, amely ami jelenti, hogy a nanorészecskék valóban beépültek a szilikátlammellák közé.

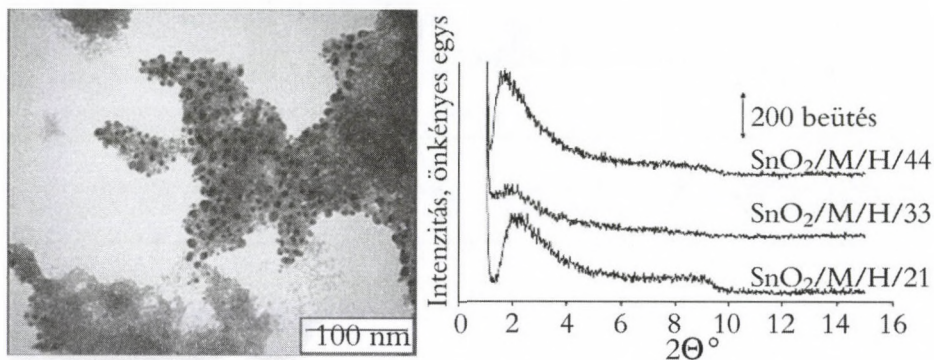
A 29. ábrán ZnO félvezető nanorészecskék szintézisének új útját mutatjuk be szerves cink prekursor-származék dimetil-szulfoxidban történő lúgos hidrolízisével. A módszernek előnye, hogy a szerves molekulák a hidrolízis után stabilizálják a keletkező nanorészecskét, amelyről az ábra alsó részében bemutatott nagy felbontóképességű, transzmissziós elektronmikroszkóp-(HRTEM) felvétel tanúskodik, amelyen jól láthatók a részecske felszínén a hexagonális elrendezésben lévő atomok is. A részecske átmérője kisebb, mint 2 nm.



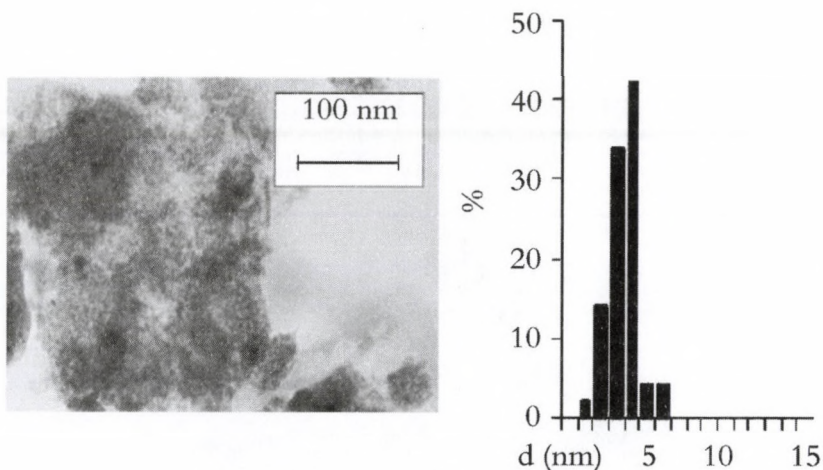
25. ábra. Hasított csillámfelület AFM-képe



26. ábra. PDDA/Pd nanofilm AFM-képe csillám felületén

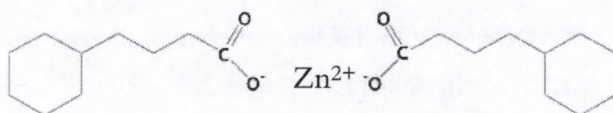


27. ábra. SnO_2 nanorészecskék TEM-képe (44% SnO_2) és röntgendiffrakciós spektruma (21, 33 és 44% SnO_2 -tartalom mellett)



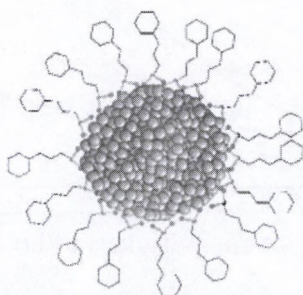
28. ábra. TiO_2 nanorészecskék TEM-felvétele montmorillonitrétegekben 66% TiO_2 -tartalom esetén

Az előzőekben bemutatott TiO_2 nanorészecskék, illetve a montmorillonit felületére felvitt TiO_2 nanorészecskék ($\text{TiO}_2/\text{M}/\text{H}33$ és $\text{TiO}_2/\text{M}/\text{H}66$) kiválóan alkalmazhatók szerves molekulák fotooxidációs lebontására szuszpenziós fotoreaktorban. A 30. ábrán a fotooxidáció során felszabadult szén-dioxid (ΔTOC) mennyiségét adjuk meg a félvezető tömegére vonatkoztatva. Az ábrából megállapítható, hogy az általunk előállított montmorillonitban interkalált TiO_2 nanorészecskék fotooxidációs hatékonysága lényegesen nagyobb, mint a hagyományos szol-gél előállítási módszerrel

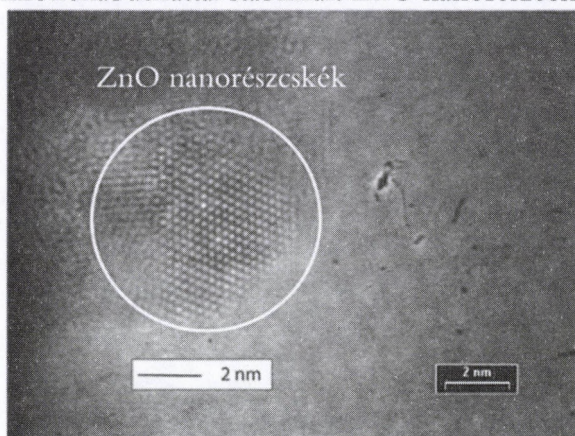


cink-ciklohexabutrát

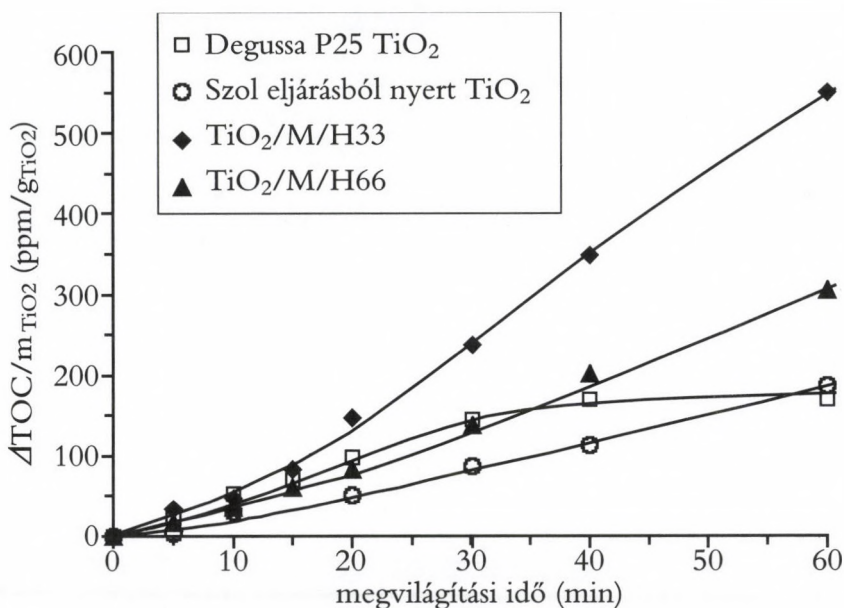
NaOH/H₂O DMSO



ciklohexabutrátal stabilizált ZnO nanorészecskék



29. ábra. ZnO nanorészecskék növekedése szerves prekursorok hidrolízisével és cyclohexén-butrát stabilizálásával A képződött nanorészecske HRTEM-felvétele, amely már a nanorészecske felületén lévő atomi hexagonális elrendeződést mutatja



30. ábra. A szalicilsav fotooksidációs lebontása TiO₂ nanorészecskéken merülőlámpás szuszpenziós reaktorban

szintetizált TiO₂ részecskéké, illetve a Degussa-gyártmányú P25 fotokatalizátoré. Ennek oka az, hogy a részecskeméret csökkentésével az aktív fajlagos felület lényegesen növekedett, valamint az interkaláció következtében feltehetően a szilikátlamellák csökkentik az elektron-lyuk rekombináció lehetőségét. Ez az eredmény lehetőséget ad az anyagásványok környezetbarát katalizátorhordozóként való ipari alkalmazására, amelyről eddig két szabadalmat nyújtottunk be.

Összefoglalás

A nanoszerkezetű anyagok előállítása és határ felületi rétegek tanulmányozása sok tekintetben összefüggő feladat megoldását jelenti. Elsődleges a határfelületi kölcsönhatások, az adszorpció ismerete és kvantitatív leírása. Szilárd-folyadék határ felületen ezért meghatároztuk az adszorpció réteg vastagságát és összetételét, jellemeztük a rétegek termodinamikai potenciálfüggvényeit. A nanorészecske szuszpenziók fény- és kisszögű röntgenszórása ismeretében pedig meghatároztuk azt, hogy az adszorpció rétegek

hogyan befolyásolják a nanorészecskék felületén az interpartikuláris kölcsönhatásokat, és meghatároztuk a kölcsönhatásra jellemző termodinamikai paramétereket. A SAXS-mérésekből számítottuk az elektronsűrűség és távolságeloszlási függvényeket, amelyekkel a különböző elegyekben adott adszorpciós réteg összetételénél jellemezni tudtuk a nanorészecskék közötti kölcsönhatásokat.

Ismerve az adszorpciós tulajdonságokat, polimereket adszorbeáltattuk a rétegszilikátokon és grafit-oxidon, és önrendező struktúrákat hoztunk létre. Ezen szerkezeteket optikai és felületi plazmonrezonancia-módszerrel vizsgáltuk.

Az adszorpciós réteg térfogatának és összetételének ismeretében lehetőség van az adszorpciós rétegben nanorészecskék előállítására és stabilizálására, ha réteges szerkezetű hordozókat alkalmazunk adszorbensként. A félvezető (CdS, ZnS, TiO_2) Pd, Pt nemesfém nanorészecskéket különböző hordozókon stabilizátorokkal és azok nélkül állítottuk elő 2–10 nm méret-tartományban. A részecskék jelenlétét TEM-, HRTEM-, XRD-módszerekkel igazoltuk. A nanorészecskékkal borított felületi rétegek szerkezetét AFM-technikával jellemeztük. A félvezető TiO_2 nanorészecskéket rétegszilikátokba is beépítettük, és ezen nanokompozitok fotokatalitikus tulajdonságait bemutattuk.

Köszönetnyilvánítás

Tudományos munkásságom során meghatározók voltak azok az évek, amelyeket a Szántó Ferenc és Várkonyi Bernát által alapított Kolloidkémiai Tanszéken töltöttem a Szegedi Tudományegyetemen. Köszönettel tartozom Schay Géza akadémikusnak és Nagy Lajos Györgynek, hogy a BME Fizikai Kémiai Tanszékén két évtizeden keresztül az adszorpció területén közösen dolgozhatunk, melynek eredményeként több mint harminc közös publikációnk jelent meg.

Meghatározták tudományos pályámat azok a németországi kutatóévek, amelyek alatt Münchenben Armin Weiss professzorral és Kielben Gerhard Lagaly professzorral dolgozhattam, és ezért köszönetet mondok támogatásukért, szakmai segítségükért.

Az 1990-es évek elejétől kezdve tértem át a nanoszerkezetű anyagok kutatására, amelyre Fendler János professzor (Clarkson University, Potsdam, N. Y.) hívta fel figyelmem, melynek következményeként számos közös projektben együttműködve dolgozhattunk. Köszönöm támogatását,

tanácsait, valamint közvetlen részvételét tanszékünkön az anyagtudomány és a modern kolloidkémia összekapcsolásában, amely a nanotechnológia-kutatások megalapozását jelentette a Szegeid Tudományegyetemen.

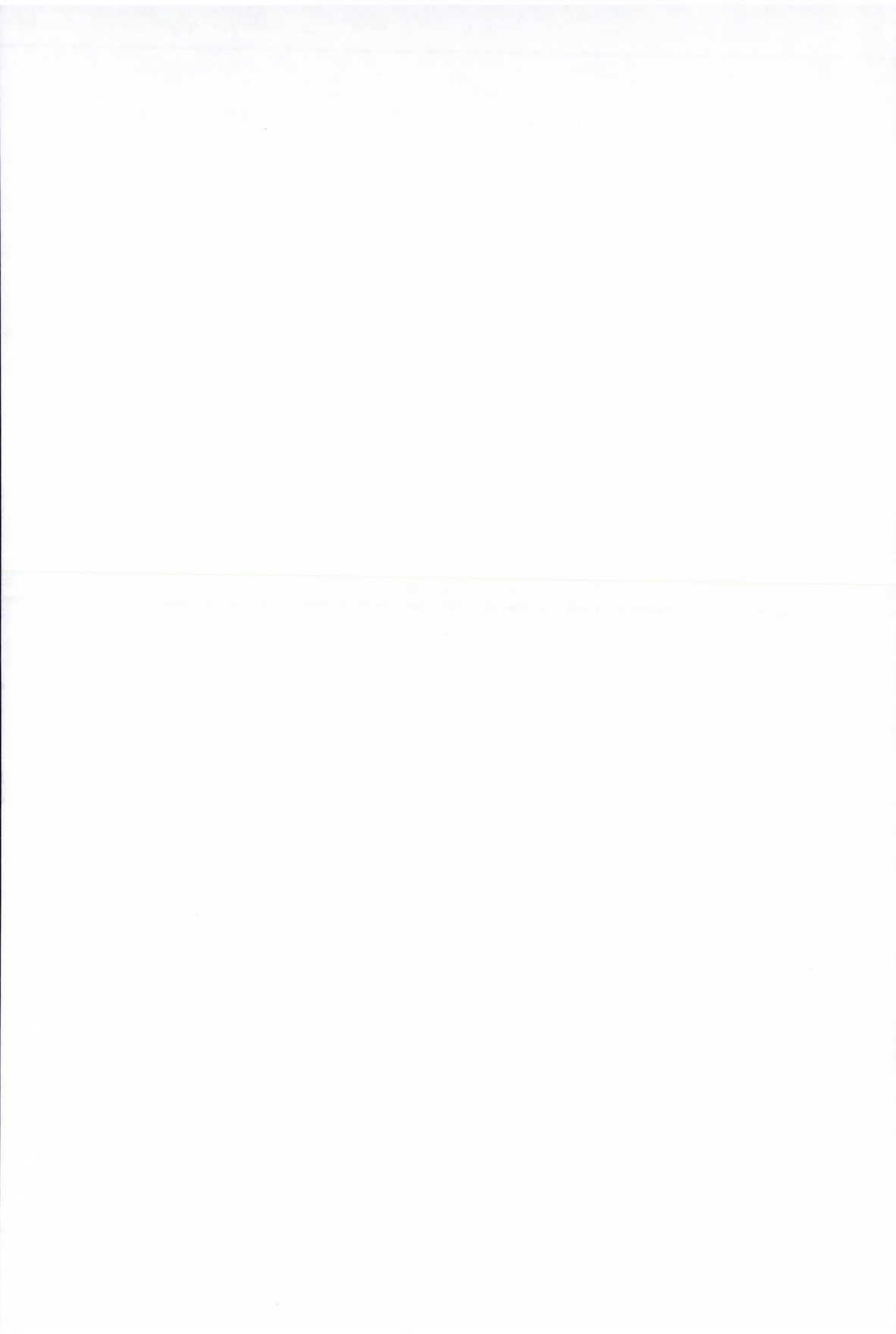
Köszönetet mondok munkatársaimnak, Patzkó Ágnesnek, Tombácz Etelkának, Király Zoltánnak, Berger Ferencnek, Regdon Ibolyának, Szekeres Mártának és Haraszi Tamásnak, akik meghatározóan támogatták kutatásaimat, és a doktoranduszaimnak, akik sokat segítettek munkám eredményességében. Köszönettel tartozom Lagdánne Szélpál Éva titkárnőnek és Ráczné Kuhn Klára, valamint Csendes Éva technikusoknak, akik végig segítettek munkámat. Az anyagi és erkölcsi támogatásért köszönet illeti meg a Magyar Tudományos Akadémiát, a NATO „Tudomány a békéért” programját, az OMFB és az OTKA pályázati programjait. Összinte köszönetemet fejezem ki az MTA Kémiai Tudományok Osztálya tagjainak a megtisztelő bizalomért, valamint feleségemnek és családomnak a támogatásért.

Irodalom

- [1] Siegel, R. W.: *Springer Series in Materials Sciences*. (Ed. F. E. Fujita) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994, 27, 65.
- [2] Fujishima, A., Honda, K.: *Nature*, 238, 1972, 37–38.
- [3] Reber, J-F., Rusek, M.: *J. Chem. Phys.*, 90, 1986, 824–834.
- [4] Meyer, M., Wallberg, C., Kurihara, K., Fendler, J. H.: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 90–91, 1984.
- [5] Henglein, A., Guiterrez, M.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87, 1983, 474–477.
- [6] Reber, J. F., Meyer, K.: *J. Phys. Chem.*, 88, 1984 5903–5913.
- [7] Schay, G.: *Surface and Colloid Science*, Vol 2. (Ed. E. Matijevic), Wiley, London, 1969, 155 p.
- [8] Schay, G.: *Surface Area Determination. Proc. Int. Symp. 1969* (Ed. D. H. Everett), Butterworths, London, 1970, 273–308.
- [9] Everett, D. H.: *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 65, 1978, 103–116.
- [10] Everett, D. H.: *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, 1803–1817, 61, 1965, 2478–2492.
- [11] Kipling, J. J.: *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*. Academic Press, London, 1965.
- [12] Everett, D. H.: in *Colloid Science*, Vol. 3, Chem. Soc., London, 1979, 66.
- [13] Everett, D. H.: *Pure Appl. Chem.*, 53, 1981. 2181–2192.
- [14] Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. G.: *Progr. Colloid. Polymer Sci.*, 65, 1978, 125–132.
- [15] Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. G., Schay, G.: *J. Colloid Interface Sci.*, 93, 1983, 151–165.
- [16] Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. G. *J. Colloid Interface Sci.*, 103, 1985, 321–332.
- [17] Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. G.: *J. Colloid Interface Sci.*, 109, 1986, 376.

[108]

- [18] Dékány, I., Zsednai, Á., Király, Z., László K., Nagy, L. G.: *Colloids and Surfaces*, 19, 1986, 47.
- [19] Dékány, I.: *Pure and Appl. Chem.*, 64 (Nr.10), 1992, 1499–1509.
- [20] Berger, F., Dékány, I.: *Colloid and Polymer Sci.*, 275, 1997, 876–882.
- [21] Berger, F., Dékány, I.: *J. of Colloid and Interface Sci.*, 243, 2001, 37–45.
- [22] Dékány, I., Nagy, L. G.: *J. Colloid Interface Sci.*, 147, 119–127, 1991.
- [23] Machula, G., Dékány, I.: *Colloids and Surfaces*, 61, 1991, 331–348.
- [24] Machula, G., Dékány, I., Nagy, L. G.: *Colloids and Surfaces A*, 71, 1993, 241–254.
- [25] Regdon, I., Király, Z., Dékány, I., Lagaly, G.: *Progress in Colloid and Polymer Sci.*, 109, 1998, 214–220.
- [26] Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. G.: *J. Colloid Interface Sci.*, 109, 1986, 376–386.
- [27] Király, Z., Túri, L., Dékány, I., Bean, K., Vincent, B.: *Colloid Polym. Sci.*, 274, 1996, 779–787.
- [28] Glatter, O., Kratky, O.: *Small angle X-ray Scattering*. Academic Press, New York, 1982; Kerker, M.: *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*. Academic Press, New York, 1969
- [29] Vrij, A., Jansen, J. W., Dhont, J. K. G., Pathmamanoharan, C., Kops-Werjhoven, M. M., Fijnaut H. M.: *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 76, 1993, 19–35.
- [30] Kotov, N. A., Dékány, I., Fendler, J. H.: *J. of Phys. Chem.*, 99, 1995, 13065–13069.
- [31] Kotov, N. A., Haraszti, T., Túri, L., Zavala, G., Geer, R. E., Dékány, I., Fendler, J. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 119, 1997, 6821–6832.
- [32] Szűcs, A., Berger, F., Dékány, I.: *Colloids and Surfaces, A*, 174, 2000, 387–402.
- [33] Papp, Sz., Szűcs, A., Dékány, I.: *Applied Clay Sci.*, 19, 2001, 155–172.
- [34] Papp, Sz., Szűcs, A., Dékány, I.: *Solid State Ionics*, 141–142, 2001, 169–176.
- [35] Lin, H., Mao, G., Meng, S.: *J. Mol. Catal.*, 74, 1992, 275–284.
- [36] Mayer, A. B. R., Mark, J. E.: *Colloid Polym. Sci.*, 275, 1997, 333–340.
- [37] Aihara, N., Torigoe, K., Esumi, K.: *Langmuir*, 14, 1998, 4945–4949.
- [38] Esumi, K., Matsumisa, K., Torigoe, K.: *Langmuir*, 3285–3287, 1995, 11.
- [39] Teranishi, T., Miyake: *Chem. Mater.*, 10, 1998, 594–600.
- [40] Dékány, I., Nagy, L., Turi, L., Király, Z., Kotov, N. A., Fendler J. H.: *Langmuir*, 12 (15), 1996, 3709–3715.
- [41] Dékány, I., Túri, L., Galbács, G., Fendler, J. H.: *J. Colloid Interface Sci.*, 195, 1997, 307–315.
- [42] Király, Z., Dékány, I., Mastalir, Á., Bartók, M.: *J. of Catalysis*, 161, 1996, 401–408.



Farkas József

AZ MTA RENDES TAGJA

ÚJ, NEM TERMÍKUS MÓDSZEREK ÉLELMISZEREK MIKROBIOLÓGIAI BIZTONSÁGÁNAK ÉS MINŐSÉGMEGŐRZÉSÉNEK JAVÍTÁSÁRA

Elhangzott 2002. január 22-én

Az élelem alapvető szükségletünk: a világ mai népességének élelmiszer-fogyasztása napi 10 millió tonna. Az emberi civilizáció az élelmiszer-ellátástól függ, ami a mezőgazdasági és halászati tevékenységen alapszik. A nyersanyag előállításának és az élelmiszer elfogyasztásának elkülönülése szükségszerűen veszteségekkel jár. Az ENSZ Mezőgazdasági és Élelmezési Szervezete (a FAO) becslése szerint világátlagban az élelmi anyagoknak legalább egynegyede veszendőbe megy ma is.

Az élelmi anyagaink romlástól megóvása, fogyasztható állapotban megőrzése iránti igény az emberi társadalmak kialakulásával egyidős. Az ember ősidők óta megkísérli az élelmiszereit eltarthatóvá tenni, s az élelmiszerek veszteségsökkentése mindig is többet jelentett, mint az effektív közvetlen megtakarítás. Különösen azonban a mezőgazdasági tevékenység fejlődésével megvalósult termelési kapacitás-növekedés miatt szükségessé vált a közvetlen fogyasztási szükséglet kielégítését meghaladó mennyiségű élelmiszerek megőrzése. Évezredes fejlődés eredményeként, tapasztalati alapon számos hagyományos élelmiszer-tartósítási módszer alakult ki:

- a vízelvonás (szárítás, sűrítés, sózás),
- hűtés,
- az előbbi két hatást egyesítő fagyasztás,
- a pácolás, füstölés, hagyományos tartósítószer használata,
- a fermentálás, savanyítás és
- a hőkezelés.

Ezek az ipari forradalom adta lehetőségek között technikai színvonalukban, alkalmazásuk társadalmi munkamegosztás szerinti jellegében fokozatosan továbbfejlődtek. Emellett kiegészültek azokkal a technikákkal, amelyek főként a 19. század folyamán és a 20. század első évtizedeiben megvalósult találmányok és általános technikai fejlődés eredményeként bontakoztak ki. Ily módon a tartósítóiparok a 20. században már több milliárd ember élelmiszer-szükségletének ilyen kielégítésére voltak képesek.

Minthogy előbb volt élelmiszer-termelés, mint élelmiszeripar, s előbb alakult ki az élelmiszeripar, mint az élelmiszer-tudomány, a hagyományos tartósítási módszerek hatékonyságának tudományos alapjai csak a legutolsó, mintegy 150 évben váltak fokozatosan ismertté. A technikai fejlődéssel párhuzamosan s azzal egyre inkább kölcsönhatásban csupán a 20. században vált önálló tudományággá az élelmiszerek összetételének megismerését, a bennük zajló folyamatok felderítését szolgáló és a feldolgozási folyamatok racionális alkalmazását megalapozó élelmiszer-tudomány. Ez teszi lehetővé azt, hogy a tartósító hatású beavatkozások hatásmódjairól is egyre megbízhatóbb ismereteink vannak, ami alapot jelent az új és növekvő társadalmi igényekhez igazodó technológiafejlesztéshez.

A tartósítási metodikák fejlesztésének fő mozgatórugói voltak a múltban is a nyersanyag-termelés szezonálisága, az urbanizáció, az utazások és a hadseregek igénye. A 20. század közepétől mindezek mellett új kihívások is jelentkeztek: a városi lakosság arányának növekedése, az élelmiszer-kereskedelem globalizálódása, a feldolgozás, szállítás, tárolás energiaköltségeinek fontos tényezővé válása és a „modern” fogyasztói igények felerősödése. A fogyasztók ma már – főként az életszínvonal javulása, a megváltozott életstílus és a táplálkozás-tudományi ismeretek terjedése révén – a korábbiaknál nagyobb követelményeket támasztanak. Igénylik, hogy az élelmiszerek

- minél „természetesebb” állapotban,
- minél kevesebb vegyi adalékanyaggal,
- minél jobb érzékszervi minőséggel,
- ugyanakkor jól eltarthatóan,
- minél kevésbé szezonális jelleggel, emellett

– fogyasztásra készen vagy legalábbis kevés előkészítést igénylően, „kényelmi” formában jussanak el hozzájuk.

Ezekhez a részben egymással ellentmondó követelményekhez hozzájárul az is, hogy a világszerte folyó urbanizálódás és más szocioökonómiai tényezők miatt az élelmiszerek megtermelése és a fogyasztása térben és időben egyre jobban elkülönül egymástól. Ma már a világ népességének 45%-a városiasodott, a nyersanyag-termeléstől elszakadt környezetben él, és a városi lakosság aránya rohamosan nő a fejlődő országokban is.

Az, hogy az élelmiszerek fogyasztása biztonságos, az egészséget nem veszélyeztető legyen, mindig is alapkövetelmény volt, de korunkban egyre nagyobb közegészségügyi jelentőségűvé és globális igényné vált. Ugyanis az elmúlt évtizedek ételmezés-egészségügyi statisztikái az ételmérgezési, ételfertőzési problémák növekedését mutatják a korszakjellemző BSE-problémától függetlenül is, s elsődlegesen nem is a gyakran túlzott aggodalmakat okozó kémiai biztonsági kérdések (szermaradványok, adalékanyagok) tekintetében, hanem a patogén organizmusokkal való szennyeződés miatt. Az élelmiszerek ugyanis sokféle kórokozót is közvetíthetnek a fogyasztóhoz: patogén baktériumokat, toxinogén mikrogombákat, vírusokat és állati parazitákat. Az élelmiszerekkel közvetített vírusokkal kapcsolatos ismeretanyag még korlátozott, de növekvő fontosságú. A toxinogén penészgombák és az állati paraziták bár nem kevésbé fontos veszélyforrások, elsősorban a trópusi éghajlatú és a kevésbé fejlett élelmiszer-láncot képviselő régiók súlyos problémái. Az élelmiszerek bakteriológiai biztonsága azonban a legfejlettebb területeken is akut probléma.

A biológiai élelmiszer-biztonság növekvő gondja elválaszthatatlan azoktól a szocioökonómiai, demográfiai és globalizációs tényezőktől, amelyek elősegítik az élelmiszer-termelés és -fogyasztás környezetének terhelését ételmérgezést vagy ételfertőzést okozni képes szervezetekkel, növelik a fogyasztók „kitettségét” ezek veszélyének, ill. csökkentik ellenálló képességüket a kórokozókkal szemben. Ilyenek

- a nagyobb élelmiszer-szennyeződési lehetőség a termelés, feldolgozás, értékesítés és fogyasztás tömegessé válása miatt,
- a nagyobb „kitettség” az emberek urbanizációs „összezártága”, a tömeges helyváltoztatások és az élelmiszerek fokozódó nemzetközi kereskedelme révén,
- az ételfertőzéssel, ételmérgezéssel szembeni csökkent ellenálló képesség, például a népesség előregedése és általában az immundepresszált népességhányad növekedése miatt.

Mindezek mellett a mikrobák stresszadaptációs képessége érvényesülésének is kedvezhet a minőségkímélő, de a mikrobákat is kevésbé pusztító „minimal processing” technológiák helytelen alkalmazása.

Az élelmiszer-feldolgozási, -tartósítási technológiák fejlesztésében a 20. század második felében – nem kis mértékben a csomagolóanyagok és a csomagolástechnika fejlesztésével kölcsönhatásban – sok siker született például a jobb minőség- és tápértékmegőrzést biztosító, új típusú hőkezelési technológiák alkalmazása, illetőleg a módosított légterű csomagolások kidolgozása terén. Mindezen, a „rég” elvek célszerűbb alkalmazását biztosító, sikeres fejlesztések mellett az élelmiszer-kutatók széles körét azonban olyan új technológiák megapozásának kihívásai serkentették az utóbbi évtizedekben, amelyek nem a hőenergiát hasznosító behatásokkal érik el a kívánatos hatást, illetőleg eredményeznek megtakarítást az energiahasznosítás tekintetében, vagy az említett, „modern” igények kielégítéséhez nyújtanak a „termikus” vagy más, hagyományossá vált technológiáknál valamilyen tekintetben kedvezőbb megoldást.

Magam, a *Török Gábor* és *Vas Károly* által közel fél évszázada megteremtett hazai élelmiszer-tudományi iskola tagjaként, kutatói pályám több mint négy évtizedét ennek a területnek a vonzásában töltöttem, főként az ionizáló sugárzások élelmiszer-besugárzási alkalmazása s kisebb részben egyes természetes antimikrobás anyagok (pl. bakteriocinek, illóolajok), valamint különféle fizikai és kémiai antimikrobás tényezők kombinálásával s újabban a nagy hidrosztatikus nyomás használatával kapcsolatos, interdiszciplináris tanulmányokkal. Az interdiszciplináris megközelítés az élelmi-

TECHNOLÓGIAI

TECHNIKAI

EGÉSZSÉGÜGYI

termékártalmatlanság

munkaegészségügy

környezetre gyakorolt hatás

GAZDASÁGI (beleértve ENERGIAIGÉNY)

INFRASTRUKTURÁLIS

PÉNZÜGYI

POLITIKAI

SZOCIÁLIS

PSZICHOLÓGIAI

1. ábra. Új technológiák megvalósíthatóságát befolyásoló tényezők

szer-kutatásban elkerülhetetlen, mert komplex anyagokkal és komplex problémákkal van mindig dolgunk, s az új technológiák megvalósíthatóságát számos tényező befolyásolja (1. ábra).

Az élelmiszerek tárolás közbeni minőségromlásában fizikai, kémiai (az utóbbiak terén enzimés és nem enzimés) folyamatok egyaránt szerepet játszanak. A romlási veszteségek fő okozói és az élelmiszerek fogyasztóját veszélyeztetők azonban főként a mikroorganizmusok. Ezért az élelmiszertartósítási és az élelmiszer-biztonsági kutatómunkában általában a mikrobiológia, a fizikai kémia, a biokémia, a táplálkozástudomány összefonódik, s a tudományos megismerésnek és az ismeretalkalmazásnak ötvöződése érvényesül. Ebben a megközelítésben az élelmiszer-mikrobiológia atyjának tekinthető s vegyész létére a közegészségügy egyik legnagyobb alakjaként is tisztelt *Louis Pasteur* (1871) megállapítása munkánk vezérfonala: „...nincs a tudománynak olyan kategóriája, amit alkalmazott tudománynak nevezhetünk. Tudomány van és a tudomány alkalmazása, amik úgy kapcsolódnak egymáshoz, mint a gyümölcs a fájához, ami azt termi.”

A vizsgálataink tárgyát képező technológiák jellemzői, hogy

- minőséget és viszonylagosan tápértéket kímélők,
- hatásuk az élelmiszer egész tömegében egyszerre érvényesül,
- általában kicsiny az energiaigényük,
- mikrobiológiailag hatékonyak,
- hőérzékeny élelmiszerek is kezelhetők velük, és
- termékeik csomagolására hőérzékeny csomagolóanyagok is megfelelnek.

A továbbiakban ezeknek a kutatási területeknek a lehetőségeit és korlátait szeretném bemutatni a problémakör néhány részletét, elsősorban a saját, főként az utóbbi 15 évben végzett munkánkból vett s csupán kiragadott példákkal illusztrálva. Nem térhetek ki azokra az ugyancsak új technológiai törekvésekre, mint a pulzáló elektromos mező, a pulzáló nagy intenzitású fény vagy a pulzáló nagy intenzitású mágneses mező, amelyek mikrobapusztító hatása ugyan ismertté vált, de alkalmazási potenciáljuk szűkebb-körű a tárgyalandókénál, vagy saját kísérletes tapasztalatok nem állnak rendelkezésemre (Farkas, 2001).

Élelmiszer-besugárzási kutatások

Az élelmiszer-tartósítás történetében példa nélküli kiterjedésű és sokféleségű kutatómunka mutatja ma már, hogy nagy energiájú elektromágneses sugárzásokkal, mint egyes hosszú felezési idejű radioizotópokból (^{60}Co ,

^{137}Cs) emittált gamma-fotonokkal vagy a gépi úton előállított röntgensugárzás fotonjaival, valamint a nagy kinetikus energiára gyorsított, de az előbbieknél kisebb áthatolóképeségű elektronokkal különféle, az élelmiszerek minőségmegőrzésének és/vagy mikrobiológiai biztonságának javítására alkalmas besugárzási technológiák alkalmazási lehetősége áll fenn. Az élelmiszer-besugárzási technológiák főbb alkalmazási területeinek listáját a sugárdózis-igényükkel jellemezve az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat: Az élelmiszer-besugárzás alkalmazási lehetőségei

Alkalmazási lehetőség	Dózisszükséglet (kGy)
Gumók és hagymák kihajtásának gátlása	0,05–0,10
Raktári rovarkártevők elpusztítása	0,2–0,8
Paraziták inaktiválása	0,1–0,6
Eltarthatóság növelése a mikrobaszám csökkentésével, utóérés, öregedés lassításával (RADURIZÁLÁS)	0,5–5
Spórátlan patogén baktériumok elpusztítása (RADICIDÁLÁS)	2–7
Fűszerek és más száraz adalékanyagok mikrobás szennyezettségének csökkentése	3–10
Kereskedelmiileg steril élelmiszerek készítése hőkezelés enzim-inaktiválás és besugárzásos baktériumpusztítás kombinálásával (RADAPPERTIZÁLÁS)	25–60

A legtöbb élelmiszer-besugárzási alkalmazási lehetőségben az alapvető biológiai vagy növényfiziológiai hatás elsősorban a közvetlen vagy a közvetett (a víz radiolízisének vegyileg reaktív termékei által előidézett) DNS-károsodásra vezethető vissza, ami a csírasejtek osztódóképességének megszűnését, illetőleg az élelmiszereket szennyező káros szervezeteknek a pusztulását eredményezve eltarthatóságot növelő és/vagy „fertőtlenítő” hatásban nyilvánul meg. E kedvező hatások a sejtek/szervezetek sugárrezisztenciájától függő mértékűek, és a legtöbb élelmiszernél az érzékszervi minőséget érdemlegesen még nem rontó mellékhatások nélkül érhetők el. A sugárkezelés gyakorlatilag elhanyagolható mértékű hőmérséklet-emelkedéssel jár még nagy dózisoknál is, és a besugárzott termék eredeti állapotát a besugárzás nem változtatja meg, ellentétben a hőkezelési vagy szárítási és a fagyasztási technológiákkal. Ez azt is jelenti, hogy gyorsfagyasztott termékeket anélkül lehet ionizáló sugárzással baktériumoktól fertőtleníteni, hogy azok a kezelés hatására a fagyott állapotból felengednének.

Az 1. táblázat szerinti, kis dózisu kihajtásatlási technológiákat, valamint a besugárzásos rovartelenítéssel és a *radurizálással* kapcsolatos eredményeket már levelező tagsági székfoglaló előadásomban érintettem (Farkas, 1993), a hőérzékeny élelmiszer-ipari száraz adalékanyagok, például fűszerek sugárkezelésével kapcsolatos kutatómunkáink pedig nagyrészt összegezést nyertek egy az Egyesült Államokban 1988-ban kiadott monográfiámban (Farkas, 1988). Ezért e helyütt az utolsó 10–12 évben végzett további élelmiszer-besugárzási munkáinkra szeretnék csupán kiragadott példákkal utalni, amelyeknek fő tárgykörei a következők voltak:

- az élelmiszerekkel közvetíthető s főként a hűtőszekrény-hőmérsékleten is szaporodóképes, pszichotróf patogén baktériumok sugártűrése,
- e baktériumok populációi nem sterilizáló sugáradagokat túléltek, de sugárkárosodott frakcióinak megnövekedett érzékenysége környezeti stresszhatásokkal szemben,
- a nagy sugárrezisztenciájú baktériumspórákkal szembeni hatékonyabb védekezés lehetősége,
- a sugárkezelés indukálta lipioxidáció mérséklése,
- élelmiszerek besugárzottóságának kimutatása.

A nyersen értékesítendő élelmiszereket szennyező mikrobáknak s főként a spórát nem képező, viszonylag nagy sugárérzékenységu patogén baktériumoknak a besugárzásos inaktiválása olyan lehetőséget nyújt, ami az e baktériumok okozta, a bevezetőben említett közegészségügyi problémák miatt növekvő fontosságú. Míg az 1970-es évekig „csupán” néhány kórokozó baktériumot tekintettek meghatározó élelmiszer-biztonsági jelentőségűeknek (főként a *Staphylococcus aureus*, a szalmonellákat és a *Clostridium botulinum*-ot, illetőleg kisebb mértékben a *Shigella* fajokat és a *Bacillus cereus*-t, az élelmiszer-bakteriológiai veszélyforrásként felismert kórokozók „választéka” az utóbbi két-három évtized során mintegy megháromszorozódott.

A legfontosabb spórátlan patogén baktériumok sugárrezisztenciáját a 2. táblázat mutatja. A táblázatból kitűnik, hogy a fagyasztott közeg a mikrobák sugártűrését növelő hatású, az említett, közvetett sugárhatásnak a víz fagyott állapota miatti csökkenése révén. Ugyanakkor azonban az élelmiszerek egyes komponenseinek a radiolízise miatti esetleges érzékszervi változásokat is korlátozza a fagyasztott állapot.

A sugárkárosodott baktériumpopulációknak a környezeti stresszhatásokkal szembeni megnövekedett érzékenységet *Listeria monocytogenes* megnövekedett hideg-, só- és pH-érzékenységeinek kvantitatív elemzésével bizonyítottuk (Farkas et al., 1995, 1998, 1999b). Egyes szeletelt zöldségek és salátabár-komponensek sugárzásos pasztörözésével kapcsolatos vizsgálata-

2. táblázat: A legfontosabb spórátlan patogén baktériumok élőcsíraszámának tizedére csökkentéséhez szükséges sugárdózisok (D_{10} -értékek) kGy-ben

Baktérium	Nem fagyott élelmiszerben	Fagyott élelmiszerben
Vibrio spp.	0,02–0,14	0,04–0,44
Yersinia enterocolitica	0,04–0,21	0,20–0,39
Campylobacter jejuni	0,08–0,20	0,18–0,32
Aeromonas hydrophila	0,11–0,19	0,21–0,34
Shigella spp.	0,22–0,40	0,22–0,41
Escherichia coli (incl. O157: H7)	0,24–0,43	0,30–0,98
Staphylococcus aureus	0,26–0,57	0,29–0,45
Salmonella spp.	0,18–0,92	0,37–1,28
Listeria monocytogenes	0,20–1,0	0,52–1,4

ink mutatják ilyen termékek mikrobiológiai biztonsága javításának lehetőségét (Farkas et al., 1997, 1999a; Mohácsi-Farkas et al., 2001).

A spóráképző baktériumok endospóriái – mint minden más antimikrobás hatással szemben is –, néhány, rendkívül hatékony DNS-reparációra képes, de gyakorlati szempontból nem fontos spórátlan baktériumfaj általi kivételtől eltekintve, a vegetatív sejtekénél jóval ellenállóbbak az ionizáló sugárzásokkal szemben is. Ez elsősorban a baktériumspórák különleges szerkezetével és a DNS-t is magába foglaló spóramag (a protoplaszt) „dehidratált” és dipikolinsav-kelátokkal „cementált” állapotával függhet össze, amelyben a spóramagot körülvevő, ugyancsak spóra-specifikus szerkezeti elem, a kortextréteg peptidoglikánjának a fiziko-kémiai sajátágaival összefüggő ozmoregulációs funkciója játszhat fontos szerepet (Farkas, 1994).

A spórák nagy sugárrezisztenciája miatt az élelmiszerek bakteriológiai értelemben vett sugárzásos sterilizése olyan nagy dózisokat igényel, hogy a hőkezeléses konzerválásával egyenértékű bakteriológiai biztonság elérése a termék érzékszervi minőségváltozása nélkül csak gyorsfagyasztott állapotban végzett besugárzás esetén lehetséges (az 1. táblázat szerinti radappertizálás). Másokhoz hasonlóan bizonyítottuk, hogy a spórapopulációk sugárkezelést túlélő hányada azonban jóval kisebb hőrezisztenciájú, mint a sugárkezelést el nem szenvedett spórák (Farkas, 1990, 1994; Farkas et al., 2002a). Vizsgálataink hozzájárultak annak a magyarázatnak a megerősítéséhez, hogy a kortex peptidoglikánjának a sugárkárosodása a spóra ozmoregulációs képességét csökkentve és a protoplaszt részleges rehidratálódását okozva idézi elő a hőérzékenyedést, ami a besugárzás és a szokásosnál jóval enyhébb hőkezelés különféle kombinált alkalmazásai lehetőségét nyújtja

(Farkas et al., 1992; Farkas, 2001; Farkas et al., 2002b). Vizsgálataink azt is mutatták, hogy a besugárzás és az ultrahangkezelés hőkezeléssel kombinálása szinergens módon inaktíválja a spórákat (Farkas, 1994).

A korábban említettekből is következik már, hogy a sugárkezelés hatására jelentős kémiai változások nem következnek be az élelmiszerekben. Csekély változások is jelentőséget nyerhetnek azonban, ha azok érzékszerveinkkel igen érzékenyen detektálhatók, vagy alkalmasak a termék besugárzottságának a kimutatására. Fontos feladat a lipidek sugárkezelés okozta érzékszervi változásainak vagy a zsírtartalmú besugárzott termékekben a tárolás közben esetleg fokozottabban jelentkező lipidoxidációnak a megelőzése. Ezért foglalkoztunk magunk is, nagyjából az élelmiszeripari, Cserkői Egyetemmel együttműködésben azzal, hogy besugárzott darált hús oxidatív változásai megelőzhetőek-e a vágóállat takarmányába kevert E-vitaminnal, ill. a vágást követő feldolgozás során adagolt természetes antioxidánsokkal, pl. rozmaring-extraktokkal (Formanek et al., 1996). E vizsgálatok igen kedvező eredményeket adtak.

A lipidoxidációs témakörhöz tartoznak a tanszékünknek az Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet egyes kutatóival együttműködésben folytatott vizsgálataink a koleszterinoxidáció termékeinek a kimutatására, illetve például a besugárzott tojásporban végbemenő koleszterinoxidáció mérséklésének a lehetőségére a csomagolási atmoszférából az oxigén kizárása révén (Lebovics et al., 1994) vagy folyamatban lévő vizsgálatainkban a „mechanikailag szeparált” baromfipéphez a besugárzást megelőzően adagolt természetes antioxidánsok segítségével.

A besugárzottság kimutathatóságára specifikus módszerek kidolgozása, az alkalmazott sugárkezelésnek a késztermék vizsgálatával való utólagos ellenőrizhetősége is fokozza a fogyasztók bizalmát az új eljárás iránt. Ilyen célt szolgál módszerünk a sugárkezeléssel kihajtásgátolt burgonya impedimetriás azonosítására (Felföldi et al., 1993). A keményítő sugárkezelés okozta részleges depolimerizációja a nagy keményítőtartalmú száraz adalékanyagok (pl. fűszerbors) besugárzottságának egyszerű módszerrel való kimutatására alkalmassá teszi a termék hővel elcsirizésített szuszpenziójának a viszkozitásmérését (Farkas et al., 1990). A strassbourgi Louis Pasteur Egyetem kutatóival együttműködésben hozzájárultunk a zsiradékokból besugárzás hatására igen kis koncentrációban specifikusan képződő alkil-ciklobutanonok kimutatási módszerének a továbbfejlesztéséhez is (Horvatovich–Farkas, 1998).

Az élelmiszer-besugárzási eljárás gyakorlati alkalmazásai a főként az elnevezéséből fakadó, jelentős pszichológiai gát fokozatos megszűnésével egyre inkább teret nyernek, bár legkevésbé Európában, ami hátráltatja a

hazai fejlesztési lehetőségeket is. A hazai kutatási eredmények azonban hozzájárultak a technológia nemzetközi ismeretanyagához, amit például az is mutat, hogy neves angol szerzők (Wilkinson és Gould, 1996) könyvükben 26 publikációinkra 52-szer hivatkoznak.

Nagy hidrosztatikus nyomás alkalmazása

A másik, csupán az utóbbi két évtizedben az élelmiszer-kutatás érdeklődésének előterébe került nem termikus technika a nagy hidrosztatikus nyomás alkalmazása, ami azt a lehetőséget használja ki, hogy az óceánok legmélyebb szintjeinél is nagyobb, a 100 MPa-t meghaladó hidrosztatikus nyomást biztosító készülékek konstrukciói rendelkezésre állnak már az élelmiszer-technológiai kutatáshoz-fejlesztéshez is.

Egy az OMFB által kiírt infrastrukturális pályázat keretében elnyert támogatással beszerzett, laboratóriumi méretű berendezéssel az utóbbi években tanszékünkön is megkezdődhettek ilyen kutatások. A technika vonzereje az, hogy alkalmas, rendszerint 300–600 MPa nyomástartományt használva, vegetatív mikrobákat pusztító, pasztöröző hatás elérésére, anélkül, hogy az élelmiszer ízét, aromáját meghatározó, kis molekulájú komponensek károsodást szenvednének a kezelés hatására. Ellentétben azonban a sugárkezeléssel, a nagy hidrosztatikus nyomás esetén a mikroba-inaktivációt befolyásoló tényezők, illetőleg a különféle patogén mikroorganizmusokkal szembeni hatékonyság tekintetében még nem áll elegendő információ rendelkezésre ahhoz, hogy a hőkezeléses vagy a besugárzási technológiákkal ekvivalens hatású nyomáskezelés paramétereit, illetőleg a mikrobiológiai biztonság mértékét megbízhatóan előre becsülni lehessen.

A nagy nyomásos kezelés különösen ígéretes nagy értékű gyümölcs- és zöldségtermékek íz- és aromakímélő tartósítására. A nagy hidrosztatikus nyomásos (HHP) technika alkalmazásának egyik korlátját is a baktérium-spórák nagy rezisztenciája jelenti, ami azonban kis pH-jú termékeknél nem gond a spóráképzők szaporodásának a gátoltsága miatt.

Vizsgálataink irányai e területen:

- hőérzékeny élelmiszerek nem termikus pasztörözése,
- HHP-okozta fehérjedenaturáció tanulmányozása,
- HHP-okozta lipioxidáció analízise.

Kezdeti jellegű kutatási tapasztalataink is biztatóak, például paradicsom-ital hőhatásmentes pasztörözésével (Mohácsi-Farkas et al., 2002).

A nagy nyomású kezelés okozta fehérjekonformáció-változások és denaturációs folyamatok jelentik e technika alkalmazásának egyik korlátját például nyers húsok ilyen pasztörözésénél, ugyanakkor más esetekben előnyös, más módon meg nem valósítható, az állományt szelektíven változtató hatások elérésére van remény. Nagy hidrosztatikus nyomással kezelt húsokkal DSC-termoanalitikai technikával és elektroforetikus módszerekkel végzett vizsgálataink mutatják, hogy az izomszövet fő fehérjekomponenseinek nyomás- és hőérzékenysége nem azonos sorrendű (Mészáros–Farkas, 2000). Például a leghőrezisztensebb miofibrilláris fehérje, az aktin nyomásérzékenysége nagyobb, mint a leghőérzékenyebb izomfehérjéé, a mioziné (Hassan et al., 2002). Tájékozódó, a Központi Élelmiszer-ipari Kutatóintézettel közösen végzett, még nem publikált és megerősítő vizsgálataink eredményei arra utalnak, hogy a nyomásindukálta konformációváltozások egyes fehérjék allergenitása csökkenését is eredményezhetik. Biztatók azok a vizsgálataink is, amelyek szerint a HHP-kezelés hatására darált húsokban bekövetkező komplex változások követésére jól alkalmazható a közeli infravörös reflexió (NIR-) spektroszkópia (Kaffka et al., 2002).

Természetes antimikrobás hatású anyagok alkalmazása

Az antimikrobás hatású anyagok többnyire nem önmagukban, hanem más antimikrobás kezelésekkel kombináltan adnak kellő eltarthatóság növekedést vagy mikrobiológiai biztonság-javulást. Így van ez a mikrobasejtek membránja szerkezetének integritását rontó, természetes antimikrobás anyagokkal is. Ily módon próbáltunk ki a közelmúltban egyes illóolajokat a paradicsomital nagy nyomásos pasztörözése nyomásszükségletének a csökkentésére (Mohácsi–Farkas et al., 1999, 2002) Ezt megelőzően automatikus konduktancia-mérési módszert dolgoztunk ki illóolajok mikrobagátló hatásának kvantitatív vizsgálatára (Mohácsi–Farkas et al., 1999). A természetes antimikrobás anyagok hatékonyságának vizsgálatát célozták egyes tejsavbaktériumok tenyésztéseinek szűrletével szeletelt húskészítmény tartósítására az Országos Húsipari Kutatóintézettel közösen végzett kísérleteink (Németh et al., 1996). Hasonló célt szolgált a legismertebb bakteriocin, a nizin alkalmazása ún. sous-vide (vákuumsomagoltan enyhe hőkezeléssel főzött) és hűtve tárolt készítményben a hidegtűrő spórák patogén baktériumok

szaporodásának akadályozására önmagában vagy besugárzással kombináltan (Farkas et al., 2002b). Bizonyítani tudtuk azt is, hogy a *Listeria monocytogenes*-nek nagy hidrosztatikus nyomáskezelést túlélő populációhányada jelentősen érzékenyebbé válik a nátrium-klorid vagy a nizin gátló hatásával szemben (Farkas et al., 2001).

Epilógus

Az elmondottak talán illusztrálták, hogy évtizedeken át folyt kutatómunkánk miként ágyazódott be az elmúlt fél évszázad jelentős új élelmiszer-technológiai kutatási irányzataiba. Több mint négy évtizede folyó munkánk nemzetközi ismertségét mérhetjük azzal, hogy a közleményeinkre eddig regisztrált összes független hivatkozás megközelíti az 1500-at.

Ralph Emerson szerint „a jövő azoké, akik készülnek rá”. Hadd szánjak ezért néhány szót végezetül annak, melyek a fejlődés irányai az élelmiszer-technológiai kutatás terén! Azt kell látnunk, amit a közelmúltban, 2001 decemberében Berlinben megtartott EUROCAFT („European Conference on Advanced Food Technology for Safe and High Quality Foods”) nemzetközi rendezvényen is megfigyelhettem: növekvő figyelem fordul a fogyasztói igények tudományos vonatkozásaira. Ebből következik, hogy egyre inkább az előre megfogalmazott termékjellemzőkhöz dolgozzák ki a megfelelő technológiát. Emiatt a szimptomatikus megközelítésű technológiai kutatást a mechanizmusok és tulajdonságok megértésére törekvő és rendszerszemléletű munka váltja fel. Ehhez azonban interdiszciplináris élelmiszer-*anyagtudományi* kutatás szükséges, összhangban a széles értelemben véve *funkcionális* élelmiszer-komponensekre optimált technológiák iránti igényekkel. Az élelmiszer-tudomány tehát életfontosságú anyagtudomány, és eredményeinek gyakorlati alkalmazása az élelmiszer-fogyasztás révén mindannyiunk életminőségének meghatározó része.

Befejezésül köszönöm valamikori tanáromnak, *Holló János* akadémikusnak, hogy az akadémiai tagságra elsőként ajánlott, s köszönöm a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának megtisztelő bizalmát, amellyel most már az akadémiai rendes tagságra alkalmasnak talált.

Itt kell köszönetet mondanom mindazoknak is, akiknek a munkatársa lehettem. Mindenekelőtt a már évtizedek óta halott mestereimnek, *Török Gábornak* és *Vas Károlynak*, akik szakmai pályafutásomat elindították. Köszönöm támogatásukat mindazoknak a magyarországi kutatóhelyeknek, amelyek alkalmaztak, és azoknak a külföldi intézeteknek, ahol vendégku-

tatóként, illetve a FAO/IAEA alkalmazottjaként rövidebb-hosszabb ideig dolgozhattam. Kutatómunkánk jellege széles körű együttműködésre ösztönző és egyben arra lehetőséget adó volt. Ennek köszönhetem, hogy szerzőtársaim 24 hazai kutatóhelyről és 26 külföldi országból kerültek ki, ezért itt felsorolhatatlan számú régi és új, hazai és külföldi partner segítségét idézhettem fel gondolatban erre a székfoglalóra készülve. Név szerint csupán két személyt hadd emeljek még ki: *Kiss Istvánt*, évtizedeken át kollégámat, akivel kutatási élményeink oly gyakran közösek voltak, és *Andrássy Évát*, akinek asszisztensi munkája színvonala szakmai pályafutásom egyik nagy szerencséje. Abban azonban, hogy e székfoglalóhoz eljutottam, a fő érdem feleségemé, akivel az egyetemen évfolyamtársak voltunk, s már 45 éve áldozatos társam. Neki köszönhetem, hogy a ma már felnőtt három gyermekünk és családjaik, hét unokánk körében olyan nyugodt, szeretetteljes családi környezetben van részem, amiben szerény képességeimet mindvégig a munkámnak szentelhetem.

Irodalom

- Farkas, J. (1988): *Irradiation of Dry Food Ingredients*. Boca Raton, Fla., USA. CRC Press, Inc., 153 p.
- Farkas, J. (1990): Combination of irradiation with mild heat treatment. *Food Control*, 1. 223–229.
- Farkas, J. (1993): *Sugárzásos tartósítás – egy XX. századi élelmiszertechnológia tudományos megalapozása*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 20 p.
- Farkas, J. (1994): Tolerance of spores to ionizing radiation: mechanisms of inactivation, injury and repair. *Journal of Applied Bacteriology Symposium Supplement*, 76, 81S–90S.
- Farkas, J. (2001): Physical methods of food preservation. Chapter 28. In Doyle, M. P., Beuchat, L. R., Montville, T. J. (szerk.): *Food Microbiology: Fundamentals and Frontiers*. 2. kiad., ASM Press, Washington, D. C., 567–591.
- Farkas, J., Sharif, M. M., Koncz, Á. (1990): Detection of some irradiated spices on the basis of radiation induced damage of starch. *Radiation Physics and Chemistry*, 35, 621–627.
- Farkas, J., Andrásy, É., Horti, K. (1992): Combined effects of physical treatments and sporostatic factors on *Clostridium sporogenes*. II. Combined effects of gamma radiation, heat treatment, reduced a_w and reduced pH in canned luncheon meat. *Acta Alimentaria*, 21, 49–66.
- Farkas, J., Andrásy, É., Mészáros, L., Bánáti, D. (1995): Growth of untreated and radiation-damaged *Listeria* as affected by environmental factors. *Acta Microbiologica et Immunologica Hungarica*, 42, 19–28.

- Farkas, J., Sáray, T., Mohácsi-Farkas, Cs., Horti, K., Andrásy, É. (1997): Effects of low dose gamma radiation on shelf-life and microbiological safety of pre-cut/prepared vegetables. *Advances in Food Science*, 19, 111–119.
- Farkas, J., Andrásy, É., Bánáti, D., Horti, K., Mészáros, L., Reichart, O. (1998): Interaction of ionizing radiation with other physical and chemical factors in improving the safety and storage stability of foods. In *Combination Processes for Food Irradiation*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 15–32.
- Farkas, J., Mészáros, L., Mohácsi-Farkas, Cs., Sáray, T., Andrásy, É. (1999a): The role of ionizing radiation in minimal processing of pre-cut vegetables with particular reference to the control of *Listeria monocytogenes*. Chapter 22. In Oliveira, I. A. R., Oliveira, I. C., Hendrickx, M. E., Knorr, D., Gorris, L. G. M. (szerk): *Processing foods. quality optimization and process assessment*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 373–387.
- Farkas, J., Andrásy, É., Mészáros, L., Reichart, O. (1999b): Effect of radiation damage on the apparent lag phase of *Listeria monocytogenes*. In Roberts, T. A. (szerk.): *COST 914: Predictive modelling of microbial growth and survival in foods*. EUR 19103 EN. Luxembourg. European Commission, Directorate-General Science, Research and Development. Office for Official Publications of the European Communities, 1999, 151–158.
- Farkas, J., Andrásy, É., Formanek, Z., Mészáros, L. (2002a): Luminometric and differential scanning calorimetry (DSC) studies on heat- and radiation inactivation of spores of *Bacillus subtilis* luxAB. *Acta Microbiol. Immunol. Hung.*, 2002, 49, 155–164.
- Farkas, J., Polyák-Fehér, K., Andrásy, É., Mészáros, L. (2002b): Improvement of microbiological safety of sous-vide meals by gamma radiation. *Rad. Phys. Chem.*, 2002, 63, 345–348.
- Farkas, J., Andrásy, É., Mészáros, L., Simon, A. (2003): Increased salt- and nisin sensitivity of pressure-injured bioluminescent *Listeria monocytogenes*. *Acta Microbiologica et Immunologica Hungarica*, 50, 331–337.
- Felföldi, J., László, P., Barabásky, S., Farkas, J. (1993): Dielectric method for detection of irradiation treatment of potatoes. *Rad. Phys. Chem.*, 41, 471–480.
- Formanek, Z., Kerry, J. P., Galven, K., Buckley, D. J., Farkas, J. (1996): Effects of dietary vitamin E supplementation and post-slaughter addition of rosemary extract on oxidative stability of irradiated minced beef. In *Meat for the consumer, poster proceedings of the 42nd ICOMST, Norway, 1–6 September*. 90–91.
- Hassan, Y., Mészáros, L., Simon, A., Tuboly, E., Mohácsi-Farkas, Cs., Farkas, J. (2002): Comparative studies on gamma radiation and high pressure induced effects on minced beef. *Acta Aliment.*, 31 (3) 253–264.
- Horvatovich P., Farkas J. (1998): Besugárzás hatására zsírsavakból keletkező 2-alkil-ciklobutanonok kimutatása. *Élelmiszervizsgálati Közlemények*, 44, 75–81.
- Kaffka, K., Farkas, J., Seregély, Zs., Mészáros, L. (2002): Monitoring the effect of the „ultra high pressure” preservation technology by near infrared reflectance spectroscopy. In Cho, R. K. (szerk): *Near Infrared Spectroscopy*. NIR Publications, Charlton, Chichester, West Sussex, U. K. 2002, 505–509.

- Lebovics, V., Gaál, Ö., Farkas, J., Somogyi, L. (1994): Influence of packaging atmosphere on the formation of cholesterol oxides in gamma irradiated egg-powder. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 66, 71–73.
- Mészáros, L., Farkas, J. (2000): Investigation of the effect of high hydrostatic pressure (HHP) on meat by differential scanning calorimetry (DSC). In *Abstracts of the HIP-2000: Hungarian-Israelien-Polish Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Mátraháza, May 14–16*.
- Mohácsi-Farkas, Cs., Kiskó, G., Farkas, J., Mészáros, T., Sáray, T. (1999): Assessment of antibacterial effects of essential oils by automated impedimetry and preliminary studies on their utility as biopreservatives. In Tuitelaars, A. C. J., Samson, R. A., Rombouts, F. M., Notermans, S. (szerk.): *Food Microbiology and Food Safety into the Next Millennium. Proceedings of the 17th International Conference of the ICFMH, Veldhoven, The Netherlands, 13–17 September*. Zeist, The Netherlands. Foundation FoodMicro '99. c/o TNO Nutrition and Food Research Institute. 363–363.
- Mohácsi-Farkas, Cs., Farkas, J., Andrásy, É., Polyák-Fehér, K., Brückner, A. (2001): *Improving the microbiological safety of some fresh pre-cut and prepared chilled produce by low-dose gamma irradiation*. Progress Report, IAEA Contract No. 11619.
- Mohácsi-Farkas, Cs., Kiskó, G., Mészáros, L., Farkas, J. (2002): Pasteurisation of tomato juice by high hydrostatic pressure treatment or by its combination with essential oils. *Acta Aliment*, 31 (3) 243–252.
- Németh, A., Gasparik-Reichardt, J., Farkas, J., Balogh, I., Andrásy, É. (1996): Identifizierung und Charakterisierung von Milchsäurebakterien gebildeten Bakteriozinen. *Fleischwirtschaft*, 76, 911–916.
- Wilkinson, V. M., Gould, G. W. (1996): *Food irradiation. A reference guide*. Butterworth–Heinemann, Oxford, 177 p.

Inczédy János

AZ MTA RENDES TAGJA

DINAMIKUS KÉMIAI RENDSZEREK MŰKÖDÉSÉNEK ELLENŐRZÉSE

Elhangzott 2002. január 22-én

Az előadás két részből áll. Az elsőben a dinamikus kémiai rendszerek elméletének fejlődéséről adok áttekintést, a másodikban pedig a rendszerek ellenőrzésére szolgáló analitikai módszereket és a Veszprémi Egyetemen folyó kutatások néhány eredményét ismertetem.

Dinamikus kémiai rendszerek

Dinamikus kémiai rendszereknek nevezzük azokat a rendszereket, melyekben anyagok *kémiai összetétele* vagy *kémiai szerkezete* változik meg, vagyis *kémiai folyamatok* mennek végbe.

Jóllehet a minket körülvevő ter mészetes környezetben a kémiai folyamatok szinte mindenütt fontos szerepet játszanak, a tudományos ér deklőds számára akkor váltak fontossá, mikor a *vegyipar* – a 19. század végi, majd 20. század első évtizedei során elért sikerei után – egyre nagyobb teret hódított az ipari termelésben, és jelentős gazdasági erővé is vált.

A *kémiai technológiák* megalkotása – már a vegyipar kifejlődésének kezdeti szakaszában – nagyon gondos laboratóriumi és üzemi kísérletek, valamint a kémia alaptörvényeit is felhasználó számítások segítségével történt. A gyártási receptúrákat és előírásokat nagyon sok kísérleti tapasztalat és mérésered-

mény figyelembevételével állították össze. Az egymást követő műveletek megvalósításához pedig az akkoriban virágzó gépipar szolgáltatott gondos számításokkal és tervezéssel elkészített gépeket és berendezéseket.

Ezeknek a kémiai alaptörvények ismeretén alapuló és kísérleti eredményekre támaszkodó, gyakran több évtizeden át alig módosított technológiáknak alkalmazása után, csak a 20. század elején indult meg a vegyészmérnöki tudománynak kialakulása, mely egyrészt egységes elméleti alapul szolgált – a mai szemmel hagyományosnak nevezett – kémiai dinamikus rendszerek leírására, másrészt pedig a technológiák módosításának és optimalálásának lehetőségét is magában hordozta.

A *vegyészmérnöki tudomány* kezdeti lépései az Amerikai Egyesült Államokban születtek meg. Jóllehet a német vegyipar akkor a világ élvonalában volt, de fejlődésében elsősorban az erős gépiparnak – és nem annyira a kémiának – volt meghatározó szerepe.

A vegyészmérnöki tudomány első megfogalmazása – mai látásmódunkból visszatekintve – statikus szemlélettel történt. Középpontjában a megmaradási törvények szerepeltek. Az ezekből származtatott mérlegegyenletek és a sebesség- és divergencia-egyenletek segítségével az áramok – tömeg-, komponens-, hő-, impulzusáramok – is definiálhatókka váltak. A fázisok közötti átmenetek számítására az átadási tényezőket vezették be. Ez az eszköztár alkalmas volt a reaktorokban lejátszódó folyamatok matematikai leírására és számítására is. Az elmélet kidolgozásában nagy szerepet játszott a kalorikus és villamos rendszerekre már korábban kidolgozott elméletek analógiájának felhasználása. Kálmán Tódortól [1] származik pl. a folyadék-súrlódás és hőátadás közötti analógia meglátása.

Hazánkban nagyon korán, 1964-ben, Benedek Pál és László Antal [2] tollából jelent meg *A vegyészmérnöki tudomány alapjai* című könyv, melyet néhány évvel később német és orosz nyelvre is lefordítottak. A könyv nemcsak összegezte a kor releváns eredményeit, de olyan újszerű és átfogó szemléletet hozott, hogy évtizedeken át – elsősorban az európai országokban és a Szovjetunióban – a tudományos kutatás és egyetemi oktatás további fejlődésének forrásává vált.

Emlékeztetőként az alábbi 1. táblázatban láthatjuk az alapvető megmaradási egyenleteket, az általános transzportegyenletet és a komponensátadási tényezőt (diffúzió esetén), melyeknek felhasználásával mind a fázison belüli, mind a fázisok közötti folyamatok leírása, számítása megvalósíthatóvá vált.

A '60-as évek végén, '70-es évek elején hódította meg a világot a rendszerelmélet, mely látványos és általános sikere után a kémiai rendszerek elméletének leírásában is rendkívül hasznosnak bizonyult. A Laplace-,

1. táblázat. Vegyipari folyamatok klasszikus leírásának alapegyenletei

Tömeg: $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nu_j u - \operatorname{div}(\nu_j) + \operatorname{div}(D_j \operatorname{grad} c_j)$
Impulzus: $\rho \left[\frac{\partial \nu}{\partial t} + (\nu \nabla) \nu \right] = \operatorname{grad} p + \left(\eta \Delta \nu + \frac{\eta}{3} \operatorname{grad} \operatorname{div} \nu \right)$
Energia: $\frac{\partial}{\partial t}(c_p \rho \vartheta) = Qu - \operatorname{div}(c_p \rho \vartheta) + \operatorname{div}(l \cdot \operatorname{grad} \vartheta)$
c_j = komponens (mól); ν_j = sztöchiometriai együttható; u = reakciósebesség; Qu = reakcióhő / térf.idő; ν = lineáris áramlási sebesség; λ = hővezetés; ρ = sűrűség; θ = hőmérséklet (°C); T = abszolút hőmérséklet; c_p = fajhő; η = viszkozitás; D = diffúziós tényező; p = nyomás; q = forrassűrűség; ∇ = nabla operator; div = divergencia (felületi áramsűrűség divergenciája); j = áramsűrűség (mennyiség / m ² s); grad = gradiens
Általános transzportegyenlet: $\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} j_i = q_i$
Komponensátadási tényező (diffúzió esetén): $\beta = \sqrt{4D\nu_{\max} / \pi l}$

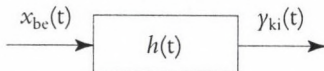
Fourier-, majd Z-transzformáció alkalmazásával olyan egyszerű és jól kezelhető formulákat adott a dinamikus rendszerek leírására, mely néhány kísérleti úton meghatározható állandó ismeretében gyors és megbízható előrebecslések számítását tette lehetővé.

Egyetlen szépséghibája, hogy csak *időinvariáns*, *lineáris* rendszerek leírására alkalmas. Ilyen tekintetben az euklideszi geometriához hasonlítható, mely önmagában konzisztens, páratlan alkotás, és valós rendszerek számítására is jól alkalmazható, bár tudjuk, hogy azok viselkedése a számítottól mindig eltérő.

A következő, 2. táblázatban a rendszerbe belépő és kilépő jelek rendszerelméleti alap-összefüggését, és a kémiai folyamatok szabályozásának tervezése során fontos átviteli függvényt [3], láthatjuk:

A kimenő- és bemenőjel-függvény összefüggése differenciálegyenlettel írható le. A rendszer viselkedésére jellemző súlyfüggvény $h(t)$, ideális esetben, állandó. A három függvény Fourier-transzformáltja között az összefüggést egyszerű szorzás adja meg.

2. táblázat. A rendszerelmélet alapegyenletei


$x_{be}(t)$ = bemenőjel-függvény; $y_{ki}(t)$ = kimenőjel-függvény; $h(t)$ = súlyfüggvény
$b_0 x_{be}(t) + b_1 \frac{dx_{be}(t)}{dt} + \dots = a_0 y_{ki}(t) + a_1 \frac{dy_{ki}(t)}{dt} + a_2 \frac{d^2 y_{ki}(t)}{dt^2} + \dots$
Fourier-tartományban: $Y_{ki}(f) = X_{be}(f) \cdot H(f)$
$\frac{Y_{ki}(f)}{X_{be}(f)} = \frac{b_0 + b_1 j\omega + \dots}{a_0 + a_1 j\omega + a_2 (j\omega)^2 + \dots} = H(f) \text{ átviteli függvény}$
Szabályozott kémiai folyamat átviteli függvénye [3], [4]: $H(f)_{szab} = \frac{H_p}{1 + H_p H_A H_{PID}}$
H_p, H_A, H_{PID} rendre: a folyamat, az analitikai ellenőrző rendszer és a szabályozó átviteli függvénye

A két és félezer éves euklideszi geometria megteremtését annak idején a háromszögtan tette lehetővé, a rendszerelmélet alapösszefüggésének frapáns egyszerűségét pedig a matematikai transzfor máció biztosítja.

A rendszerelmélet jól alkalmazható kémiai rendszerek szabályozásának tervezéséhez és a szabályozáshoz szükséges legalkalmasabb analitikai eljárás kiválasztásához, amint azt az előző székfoglaló előadásomban, 1994. február 14-én elmondtam [3]. Az analízis átviteli függvényének ugyanis meghatározó szerepe van a szabályozókör működésének alakulásában [4]. Sikeresen alkalmaztuk az elméletet folyamatosan működő oldatelemző és zékelő-cella optimális méretének és alakjának ter vezéséhez is [5]. (Lásd később, az előadás második részében.)

A század vége felé – mikor is a hagyományos vegyipar gazdasági jelentősége nagymértékben megroppant – a biotechnológia, majd pedig az anyagtechnológia került az érdeklődés előterébe. A társadalom és a tudományos

világ érdeklődésének középpontjába pedig a *környezet- és élettudomány* került, továbbá az azokkal szoros kapcsolatban levő *biológia*. Ezen utóbb említett tudományterületekhez tartozó kémiai folyamatok leírására a rendszerelmélet fent említett, egyszerű változata már nem alkalmazható.

Az *állapottermód-szer* az, mely képlékenysége révén a *nem lineáris, idővariáns*, sokváltozós rendszerek leírására is kiterjeszthető. A leíráson kívül természetesen a szabályozás tervezéséhez is felhasználható. Nemlineáris folytonos vagy lépcsős válaszú elemek bekapcsolásával a tapasztalati függvénymenetek modellezhetők, és adaptív szabályozók ter vezethetők [6]. Az alapegyenleteket lásd alább a 3. táblázatban. A modellek az alkalmazott egyszerűsítő feltételek mellett elvégezhető, gyakran fáradságos és bonyolult számítások ellenére jobb-rosszabb becslésekhez, de soha nem a valóságos viselkedést közvetlenül leíró, egyszerű matematikai függvényhez vezetnek.

A nem-lineáris dinamikus rendszerek matematikájának felfedezése a jövő generációinak munkájára vár.

A *káoszrendszerek* olyan nem-lineáris, dinamikus rendszerek, melyeknek bemenő jelei determinisztikusak, kimenő jeleik szabálytalanok. Rendkívül érzékenyek a működés legkisebb megzavarására is, mert az okozott eltérések (hibák) növekedése az időben nem lineáris, hanem exponenciális. A kimenő jelek alakulása előre nem jósolható meg.

A káoszrendszerek vizsgálatát és megismerését a korszerű, nagy teljesítményű számítógépek alkalmazása tette lehetővé. A természetben előforduló kaotikus mozgásokból eredő időjárás-változások tanulmányozása során

3. táblázat. Állapottermód-szer alapvető egyenletei

Az alábbi vektor differenciálegyenlet és vektoregyenlet	
$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{B}\mathbf{u} \quad \mathbf{y} = \mathbf{C}\mathbf{x} + \mathbf{D}\mathbf{u}$	
<p><i>lineáris</i> rendszerek esetén összefüggést ad meg az r elemű \mathbf{u} = bemeneti vektor, m elemű \mathbf{y} = kimeneti vektor és az n elemű \mathbf{x} = állapotvektor között.</p>	
<p>\mathbf{A} = rendszermátrix ($n \times n$); \mathbf{B} = vezérlő mátrix ($n \times r$); \mathbf{C} = kimeneti mátrix (megfigyelhetőség) ($m \times n$); \mathbf{D} = áviteli mátrix ($m \times r$).</p>	
<p>Nem-lineáris rendszerekre történő kiterjesztés esetén az $\mathbf{x}(t)$ állapotvektor pontjai az n dimenziós térben állapotgörbét (trajektóriát) adnak meg.</p>	

– csak napjainkban vált világossá –, hogy miért nem lehetett a legújabb technikai felfedezések, a tér és idő széles tartományának vizsgálatára alkalmas, megfigyelő úrállomások és távérzékelők felhasználásával sem a hosszabb távú, meteorológiai előrejelzés biztonságát megteremteni.

A kaoszelmélet alkalmazásának a föld- és légkörtudományon kívül az élettudományok szinte valamennyi területén, a biológiában, a fiziológiában, a környezettudományban, a mérnöki tevékenységek legkülönbözőbb területein, a kémiai folyamatok irányítása, szabályozása, sőt a társadalmi mozgások tanulmányozása során is jelentősége van.

A kaoszrendszerek *osztályozása* lehetséges a változók, dimenziók száma, a folyamatjellemzőt leíró, domináns jelfüggvény alakja, a fluktuációk, ciklusok frekvenciatartománya, a folyamatok sebessége és a rendszeren belül lejátszódó domináns folyamatok minősége szerint.

A kémiai kaoszrendszerek általában nem nagy sebességűek. Az elektronikai, fényoptikai rendszerek ezzel szemben nagy sebességűek, ezért működésük megfigyeléséhez különlegesen nagy időfelbontású, gyors működésű mérőműszerekre van szükség.

A kaoszrendszerek *jellegzetes tulajdonságait* lásd a 4. táblázatban. Jellegzetes tulajdonságaik révén megkülönböztethetők a teljesen véletlenszerű működésű rendszerektől vagy zajoktól, mert kimenő jeleik a bemenő determinisztikus jelek nem-lineáris kombinációja révén jellegzetes belső szerkezettel rendelkeznek.

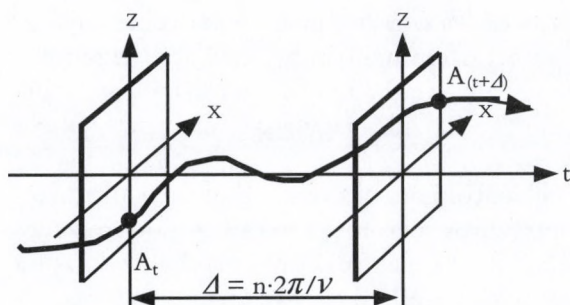
Viselkedésük, belső szerkezetük vizsgálatára alkalmas eljárás a Poincaré-metszetek alakjában történő jelminta-vételezés a fázistérben, mikor is periodikusan ismétlődő méréssel, a folyamatokat reprezentáló jel-idő függvények pályagörbéinek metszeteiből kialakuló, ún. *attraktor képét* kapjuk meg. [7].

Sztochasztikus jel vizsgálata esetén a térkép pontjai egyenletesen töltik be a teret, kaotikus jelek vizsgálata során azonban az attraktor alakja – kisebb kilengések közepette – rendszerint jellegzetes és állandósuló. Lásd az 1. és 2. ábrát.

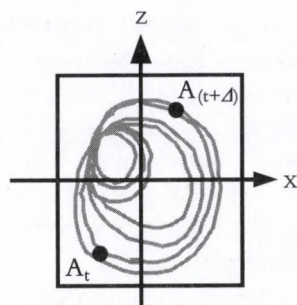
A kémiai kaoszrendszerek dimenziószáma, szemben a biológiai rendszerekével, viszonylag nem nagy, és bizonyos változók állandósításával vagy egyes természetes összefüggések felhasználásával a figyelembeveendő dimenziószám csökkenthető. A vizsgálhatóság további szempontja a *működési sebesség* is, mely általában ugyancsak kedvező. Az elmondottak ellenére a kaotikus kémiai folyamatok megismeréséhez, ellenőrzéséhez, szabályozásához a hagyományos kémiai analitikai eljárások, mérőrendszerek csak nagyon korlátolt mértékben alkalmazhatók. Poincaré-metszetek készítése során fontos szerep jut a stroboszkóp alkalmazásának.

4. táblázat. Káoszrendszerek

<i>nem lineáris</i> dinamikus rendszerek, az alábbi jellegzetes tulajdonságokkal:
– a bemenő jelek <i>determinisztikusak</i> , a kimenő jelek <i>szabálytalanok</i> ;
– megzavarás hatására a <i>jeleltérés</i> (hiba) nagysága az időben <i>exponenciálisan</i> növekszik;
– <i>tört</i> dimenziószám;
– <i>ergodicitás</i> .
A <i>Ljapunov-kitevő</i> (λ) a megzavarás hatására bekövetkező jelszéttartás sebességének mérőszáma. Értékének kiszámításához az időben egymást követő koordinátaértékek állandósult értéktől való eltérésének (dx_i) lokális sebességét (λ_i), majd azokból a rendszerre jellemző, maximális értékét számítjuk ki. Káoszrendszerek legalább egy pozitív előjelű Ljapunov-kitevővel rendelkeznek.
$\lambda_i(t_{n+1}) = \frac{1}{t_{(n+1)} - t_n} \cdot \log \left \frac{\delta x_i(t_{n+1})}{\delta x_i(t_n)} \right $



1. ábra. Pályagörbe mintavételezése a fázis térben, periodikusan ismétlődő Poincaré-metszettel.
(Δ mintavételi időköz az jel periódusidejének n -szerese)



2. ábra. A pályagörbe kétdimenziós attraktora (mérések száma: kb.200)

Koncentrációváltozások, anyagszerkezeti változások követésére elengedhetetlen a korszerű, gyors működésű, nagy precizitású, kémiai érzékelők alkalmazása.

Sokáig úgy tűnt, hogy a *káoszrendszerek szabályozása* nem lesz megvalósítható, illetve ha mégis, akkor nem a hagyományos módszerekkel.

1990-ben, váratlanul, Ott, Grebogi és Yorke [8] amerikai kutatók ismertették kutatási eredményeiket, miszerint egy nem stabilis, kaotikus viselkedésű, periodikus folyamat periodicitását egyszerű lineáris visszacsatolás segítségével sikerült helyreállítani és stabilizálni. Alkalmazott módszerükhöz nem volt szükséges a rendszer működését leíró egyenletnek ismeretere sem. Az azóta szinte robbanásszerűen megindult kutatás – mely szinte valamennyi tudományterületen jelentős fejlődést ígér – csupán kezdeti szakaszában van. A tennivaló ma még nagyon sok, elsősorban a sokdimenziós rendszerek és a nem periodikus folyamatok szabályozása, és zajszűrése terén.

A kémiai folyamatok közül említésre méltók a Belouszov–Zsobotinszkij-féle katalitikus oszcillációs reakciók, melyeknek periodicitását szabályozással sikerült stabilizálni [9]. Gáspár Vilmosnak és munkatársainak [10] pedig szabályozással a forgó fémlektrodok savban történő oldása során fellépő, kaotikus áramoszcillációkat sikerült kiküszöbölniük.

Nagyon örömdetes, hogy hazánkban több helyen, *Budapesten* [11] és *Debrecenben* [10] is folyik kutatás, és az eredmények – melyekről az akadémiai közgyűlés során összefoglaló előadást hallottunk – nemzetközi összehasonlításban is kiválóak és úttörőek.

A kaotikus folyamatok *műszeres ellenőrzésének* legnagyobb problémája az, hogy a folyamatosan vagy szaggatott üzemmódban használható, hagyományos mérőérzékelők nagy részének alkalmazhatóságát egyrészt a véges működési sebesség – tehát a holtidő és válaszügyidő nagysága –, másrészt pedig a mérés szórás hibája korlátozza.

Alkotók *koncentrációjának* meghatározására oldatban előnyösen alkalmazhatók a közvetlen fény- vagy infravörös abszorpciót mérő és a fluoreszcens fény teljesítményét mérő érzékelők. Az elektrokémiai érzékelők közül a redoxelektrodok és az ionszelektív tervezérlésű tranzisztorok.

Alkotók meghatározására *szilárd felületen* alkalmas az emissziós fotoelektron-spektroszkópia, fotoelektron-spektromikroszkópia és a Raman-spektroszkópia.

Anyagszerkezeti változás érzékelésére folyadékfázisban az optikai módszerek közül elsősorban az infravörös sugárzás abszorpciójának mérése, továbbá a törésmutató és plazmonrezonancia mérése említhető.

Az ellenőrzés eszköze: a kémiai mérés technika

A kémiai tudomány kialakulásában éppúgy, mint későbbi fejlődésében a kémiai analitikának, az analitikai módszerek alkalmazásának mindig is kulcsfontosságú szerepe volt. Ugyanis az analitikai módszerek mindenkor teljesítménytényezői szabják meg a megismerhetőségnek és a vizsgált rendszerbe való beavatkozás jóságának határait.

A kémiai tulajdonságok (anyagösszetétel, anyagszerkezet, koncentráció-eloszlás, koncentrációváltozás) rejtett – vagyis érzékszerveinkkel közvetlenül nem érzékelhető – tulajdonságok, és ezért mérésük közvetett módon, fizikai tulajdonságok mérése és a mért értékek transzformálása útján történik.

Visszatekintve az analitikai módszerek több mint kétszáz éves fejlődésére, igazolható, hogy azok mindig szoros kapcsolatban voltak a tudományos megismerés határainak bővülésével. A minőségi analitikai eljárások alkalmazását a mennyiségi analitikai módszerek hosszú életű dominanciája, majd azt a szerkezetet (és téreloszlást) vizsgáló módszerek, végül a folyamatok ellenőrzésére alkalmas, folyamatos módszerek megjelenése követte.

Az extenzív tulajdonságok (tömeg, tér fogat) mérésén alapuló klasszikus, mennyiségi analitikai módszerek hosszan tartó elsődlegessége tökéletes összhangban volt a klasszikus kémia és a hagyományos vegyipar követelményeivel. Egyszerű és nagyon megbízható eszközeivel sok évtizeden át tudta biztosítani a mérések megfelelő pontosságát és a megfelelő ismételhetőség és reprodukálhatóság szempontjából nagyon fontos, minimális ellenőrzési igényt.

A 20. század elején indult meg az akkor „műszeres analitikai módszereknek” nevezett eljárások kibontakozó fejlődése, mely később – karöltve a korszerű mérés technika és számítástechnika fejlődésével – döntő fontosságú eredményekhez, a rutin szerkezetvizsgálatra alkalmas módszerekhez, majd azt követően a felgyorsult világunkban egyre fontosabbá váló folyamatok követésére alkalmas módszerek kifejlesztéséhez vezetett.

Az első magyar nyelvű, műszeres analitikai tankönyv Straub Gyula [12] veszprémi egyetemi tanár tollából 1961-ben jelent meg. A megjelenés ideje jelzésértékű, mert tükrözi azt a változást, amely Amerikában és Európa nyugati országaiban már korábban megindult. A könyvben nemcsak az automatizálás elektromos eszközei, de az akkori hazai eredmények (pl. a Pungor-féle oszcillotitrátor), továbbá az atomemissziós spektrográfia és az akkor éledő, abszorpció infravörös spektrometria és radiometriás eljárások is szerepeltek.

Az *intenzív fizikai tulajdonságok* mérésének fokozódó mértékű térhódításával az analitikának nemcsak eszköztára bővült rendkívüli mértékben, de hatóköre is. A kémiai információknak szinte valamennyi emberi tevékenységre kiterjedő, egyre növekedő szerepe miatt szükségessé vált a kémiai analitikai eljárások, mérés technikák egységes szemléletű, *minőség biztosítása* is.

Az analitikai vizsgálati eredmények jósága, megbízhatósága mindig is fontos szerepet játszott a hazai és nemzetközi kereskedelemben és gazdasági életben. Mai világunkban azonban, mikor is a minőségbiztosítás szinte minden emberi tevékenység körére kiterjed, az azokkal kapcsolatos valamennyi kémiai információt szolgáltató eljárásnak, mérőrendszernek *hitelesnek, validálnak* kell lennie.

A IUPAC 1997-ben megjelent, legutóbbi kiadású, az analitikai nomenklatúrával kapcsolatos könyvében (az ún. *Orange Bookban*) [13] ezért különálló, tartalmas fejezetet foglal el az analitikai eljárások minőségbiztosítási követelményeinek ismertetése.

Figyelembe véve az analitika alkalmazási területeinek kiszélesedését és eszközeinek változatosságát, célszerű egyszerűen *kémiai mérés technikáról* beszélni, mikor is arra utalunk, hogy *kémiai tulajdonság – szerkezet vagy összetétel – mérőszámát határozzuk meg, és a meghatározás több lépéses folyamattal jellemezhető*, [angolul: Chemical Measurement Process]. A lépések: mintavétel, előkezelés, jelgenerálás, jelfeldolgozás, értékelés, adatfeldolgozás, tárolás. Mai szemmel a kémiai mérés technika palettája olyan méretűvé vált, hogy a laikusok számára már áttekinthetetlen. Ehhez járul még az is, hogy a folytonos és felgyorsult fejlesztés a hozzáértők számára is alig követhető. Az újabb és újabb mérőműszerek elévülési félideje – hasonlóan a számítógépekéhez – 1 év körül van.

A kémiai mérés technika *fejlődési irányait* napjainkban az alábbi tendenciák jellemzik:

1. A *teljesítményjellemzők tartományának és dimenzióinak kiterjesztése* egyrészt kapcsolt technikák (hyphenated techniques) alkalmazásával, másrészt (térben és időben) a felbontóképesség fokozásával.

A mai pásztázóerő-mikroszkóp [14] vagy a pásztázóalagút-mikroszkóp [15] felbontása 50–100-szorosa a pásztázó – ma már hagyományosnak nevezhető – elektronmikroszkópnak. Az elektrokémiai mikroszkóp [16] segítségével pedig helyi reakciók követhetők és vizsgálhatók.

A '80-as években a pikoszekundum spektroszkópia felfedezéséért *Rentzepist* „Az év tudósa” címmel tüntették ki Amerikában. 1999-ben *Ahmed Zewail* a kémiai reakciók femtoszekundumos felbontású vizsgálataiért Nobel-díjat kapott [17].

2. A másik jellegzetes fejlődési irány: a kisméretű (mikro-, újabban nanoméretű) *integrált érzékelők* és miniatűr, *integrált teljes elemzőrendszerek* előállítása.

A *kisméretű kémiai érzékelők* rendkívüli előnye kis méretük, kis anyag- és energiaigényük mellett az, hogy közvetlenül mikroprocesszor hoz vagy számítógéphez csatlakoztathatók, mely utóbbi az érzékelő jelének kondicionálását, feldolgozását, értékelését, tehát a szolgáltatni kívánt információ minőségi és mennyiségi követelményeit teljesíteni tudja. Dinamikus kémiai rendszerek működésének ellenőrzésére ezért, kifejezetten előnyösen hasznosíthatók.

A kisméretű kémiai érzékelők fejlesztésében jelentős szerepe van

- az *anyagtudomány* eredményeinek,
- a *lézerdiodák* megjelenésének,
- az új típusú *fényvezető szálak*, optikai rendszerek alkalmazásának és – a *kemometria* – vagyis a jel- és statisztikus adatfeldolgozás – legújabb eredményeinek.

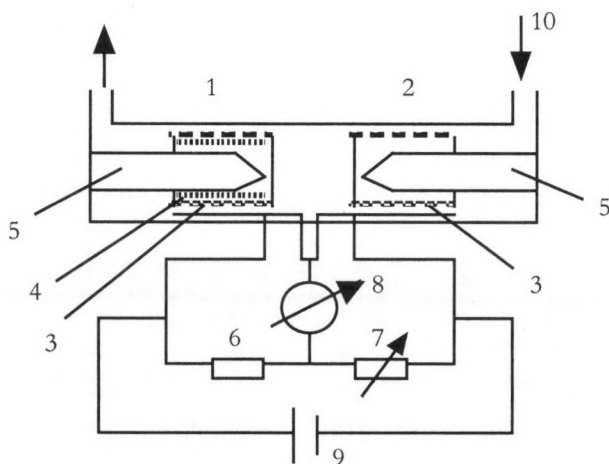
Érzékelő sorok és csatolt algoritmusok alkalmazásának óriási előnye, hogy az érzékelőknek nem kell egyes alkotókra szelektívnek és nem kell lineáris működésűeknek lenniük. A csatolt számítógépi program főkomponens analízis vagy betanított mesterséges neuronhálózat segítségével vagy egyéb módon biztosítja a sokalkotós rendszer teljes analízisének megbízható elvégzését.

Napjainkban rendkívül fontos szempont, hogy a hagyományos analitikából ismert elektrokémiai, termikus és optikai mérési elvek mellett, olyan újabb mérési elvek kerülnek felhasználásra, melyek nemcsak az összetétel-, hanem a *molekulaszerkezet* megváltozásával járó folyamatokra is érzékenyek.

A *felületi plazmonrezonancia* elvén működő érzékelő a sík fényvezető mérőcellának olyan változata, melynek mintával érintkező felületén nagyon vékony arany vagy ezüst filmréteg van. Plazmonrezonancia esetén a mintába átszökő fényhullám mennyisége rendkívüli mértékben megnövekszik, ezért a rezonancia a fázishatáron visszavert fény minimumához tartozó beesési szög mérésével nagyon élesen detektálható. A mért beesési szög-megváltozás a vizsgált minta anyagszerkezeti változásának mértékét adja meg [18].

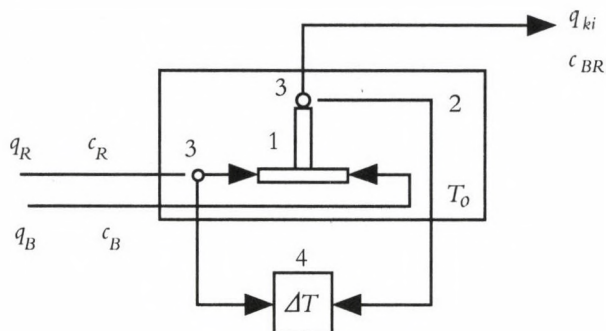
A *felületi hanghullám*-(surface acoustic wave) érzékelő a piezoelektromos érzékelők továbbfejlesztett változata [19]. Gáz alkotók hagyományos meghatározása során a reagensréteggel borított piezoelektromos kristálylapot saját frekvenciával tartjuk rezgésben, és a vizsgált alkotó jelenlétét a tömegváltozásból eredő frekvenciaváltozás mérésével érzékeljük. A felületi hanghullám-

érzékelő piezokristály felületén olyan jelátalakító bemeneti és kimeneti elektród van, melyek között a betáplált rezgésenergia hanghullám alakjában terjed. A hanghullám sebessége a reagens réteg anyagszerkezetétől függ, mely viszont a gáztérben lévő alkotóval van vagy lehet kölcsönhatásban. Az eredő frekvencia eltolódása ezért nemcsak koncentráció-, de anyagszerkezeti információt is hordoz, és nagyságrenddel nagyobb, mint az egyszerű piezotömeg-érzékelő esetén.



3. ábra. Folyamatos termikus gáz-érzékelő.

1 mérő- 2 összehasonlító cella; 3 mérő ellenállások; 4 reagens réteg; 5 terelőkúpok; 6 ellenállás; 7 állítható ellenállás; 8 kijelző; 9 feszültségforrás; 10 a vizsgálandó levegő bevezetése



4. ábra. Termikus folytonos érzékelő. 1. reaktor; 2. termosztát; 3. hőmérő
4. mérőműszer. (q áramlási sebesség, c koncentráció)

A kisméretű, teljes elemzőrendszerek közül említésre méltó a New York-i Rákkutató Központ kutatói által kifejlesztett, a múlt évben publikált mikroméretű rendszer [20], mely 100–200 femto-mol fehérje teljes szekvenciaanalízisét végzi el, vagy az ugyancsak a múlt évben, angol szerzők által publikált, folyamatos nitrátelemező csip [21].

Az előadás első részében érintett rendszerelméletekről és a második részben ismertetett, korszerű kémiai mérés technikai eszközökről a Veszprémi Egyetemi Kiadó gondozásában megjelent, *Kémiai folyamatok műszeres ellenőrzése* című könyvben [22] bővebben is olvashatunk.

Befejezőként, a Veszprémi Egyetemen az utóbbi években folyt kutatások néhány eredményét ismertetem.

Az *Analitikai Kémiai Tanszék* kutatói termikus elven működő kémiai érzékelőket fejlesztettek ki, melyek a levegő H_2O , CO és CO_2 tartalmának folytonos, szelektív meghatározására alkalmazhatók [23], [24], [25]. Az érzékelők vázlatos rajza a 3. ábrán látható. Működésük a vizsgált alkotórésznek és a szelektív reagensrétegnek reakciója során felszabaduló hő hatására bekövetkező hőmérséklet-változás mérésén alapszik. A reagensréteg anyaga az alkotótól függően: litiumklorid, hopkalit vagy nátronmész. Jó érzékenységük és kicsi válaszüjdőjük révén kiválóan alkalmazhatók ter mikus elemzés során a levegővel eltávozó alkotók mennyiségének folyamatos követésére és meghatározására.

Az oldatok egyes alkotóinak meghatározására alkalmas, a ter mikus elven működő, *folyamatos elemző vázlatos rajzát és a tervezés két fontos lépését* alább mutatjuk be [5].

Első lépésben az adott feltételek mellett mérhető hőmérséklet-különbséget, az átfolyós érzékelő reaktorcella bemenete és kimenete között – tehát a várható jel nagyságát – számítottuk ki. A számítás – hagyományos módon – *egyensúlyi mérlegegyenlet* felhasználásával történt.

Ha a meghatározandó alkotó B és az R reagens között lejátszódó reakció $\text{B} + \text{R} = \text{BR}$ egyenlettel írható le, és a reakciót ΔH moláris entalpiaváltozás kíséri, a V térfogatú reaktorban lejátszódó reakciót kísérő hőmérsékletváltozást az alábbi mérlegegyenlet segítségével számíthatjuk ki:

$$-\Delta H \cdot c_{\text{BR}} \cdot V = (T - T_o) \rho \cdot C_p + (T - T_o) \cdot a \cdot A \cdot \bar{t}$$

Ha ismert a betáplált vizsgálandó oldat c_B koncentrációja, q_B áramlási sebessége, a vizsgálandó és reagens oldat együttes q_{ki} sebessége, ismert továbbá a t átlagos tartózkodási idő a reaktorban, a reaktor A felülete, V térfoga-

ta, a folyadék ρ sűrűsége, C_p fajhője és az a hőátadási tényező értéke, úgy a mérhető ΔT hőmérséklet-különbség (jelnagyság) kiszámítható:

$$\Delta T = \frac{-\Delta H}{(\rho C_p + a \cdot A \cdot t / V)} \cdot \frac{q_B}{q_{ki}} \cdot c_B$$

Ha pl. a feladat 0,02 M koncentrációjú sósavoldat koncentrációjának meghatározása és a reagens NaOH volt, a jel nagyságot 0,106 °C-nak találtuk.

A hőmérséklet-különbséget reprezentáló jel alakulását az időben viszont – *rendszerelméleti alapegyenlet* felhasználásával – a bemenő ugrásjelre adott válaszfüggvény segítségével vizsgáltuk. Két időállandós, másodrendű differenciál-egyenletet és véges késési időt feltételezve, a válaszfüggvény a következő volt:

$$y(t) = y_o + y_u \left[1 + \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot e^{-(t-t_k)/\tau_1} - \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot e^{-(t-t_k)/\tau_2} \right]$$

A válaszfüggvényből görbeillesztéssel kapott adatok ismeretében lehetséges volt a reaktor optimális alakjának, méretének és az átfolyási sebességnek megválasztása. Az optimális reaktor-méretet 88 μl -nek, az optimális átfolyási sebességet pedig 210 $\mu\text{l s}^{-1}$ -nek találtuk. A két optimális időállandó értéke $\tau_1 = \tau_2 = 1,5$ s, a késési idő $t_k = 5,0$ s volt [5].

A Föld- és Környezettudományi Tanszéken piezoelektromos elemzőrendszer fejlesztettek ki, mely négy különböző gázkromatográfiás állófázissal borított kvarckristály érzékelőből és a hozzácsatolt számítógép révén jelfeldolgozásra alkalmas mesterséges neuronhálózattal állt. Ismert összetételű, acetont, benzolt, kloroformot és pentánt tartalmazó levegőminták felhasználásával a hálózatot úgy tanították be, hogy az a súlytényezők optimális értékeinek rögzítésével olyan algoritmust szolgáltatott, mely az alkotók egymás jelenlétében történő szelektív azonosítására biztonságosan alkalmazhatóvá vált [26].

A négykristályos elemzőrendszer szelektivitásának optimalizálása céljából a legmegfelelőbb borítófázisok kiválasztására főkomponens analízist alkalmaztak [27]. Végül egy olyan „életlen” csoportelemző (fuzzy clustering) algoritmust dolgoztak ki, melynek segítségével 14 különböző szerves alkotó volt jó szelektivitással azonosítható [28.].

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok a Kémiai Tudományok Osztálya rendes tagjainak megválasztásomért. Köszönetet mondok valamennyi volt és jelenlegi munkatársamnak azért, hogy velük dolgozhattam. Köszönetet mondok családom valamennyi tagjának türelmükért, és segítségükért. Köszönöm a Gondviselés kegyelmét, hogy az előadást megtarthattam.

Irodalom

1. Kármán, T.: Analogy between Fluid Friction and Heat Transfer. *Engineering*, 148 (1939), 210–213.
2. Benedek P., László A.: *A vegyészmérnöki tudomány alapjai*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964.
3. Inczédy J.: Folyamatok, dinamikus rendszerek kémiai analitikája. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 100 (1994), 373–379.
4. Inczédy, J.: The place and the role of chemical analysis in process control. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 343 (1992), 849–851.
5. Inczédy, J., Molnár, M.: Contribution to the design and construction of their mic flow detectors for liquids. *Journal of Thermal Analysis*, 53 (1998), 383–388.
6. Unbehauen, R.: *Systemtheorie*. Oldenbourg, München, 1983.
7. Bishop, S. R.: Chaos, Chemometrics and Chemistry. An introduction to chaotic systems. *Analytical Proceedings*, 30 (1993), 310–314.
8. Ott, E., Grebogi, C., Yorke, J. A.: Controlling chaos. *Physical Review Letters*, 64 (1990), 1196–1199.
9. Lebender, D., Müller, J., Schneider, F. W.: Control of chemical chaos and noise: A nonlinear neural netbased algorithm. *Journal Physical Chemistry*, 99 (1995), 4992–5000.
10. Kiss, I. Z., Gáspár, V.: Controlling chaos with artificial neural network: Numerical studies and experiments. *J. Phys. Chem. A.*, 104 (2000), 8033–8037.
11. Volford, A., Noszticius, Z., Krinsky, V., Dupont, Ch., Lázár, A., Försterling, H. D.: Amplitude control of chemical waves in catalytic membranes. *J. Phys. Chem. A.*, 102 (1998), 8355–8361.
12. Straub Gy.: *Műszeres kémiai analízis eszközei*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1961.
13. Inczédy, J., Lengyel, T., Ure, A. M. (szerk.): *IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature*. Blackwell Science, Oxford, 1997.
14. Fritzsche, W., Schaper, A., Jovin, T. M.: SFM in Structural Biology. *European Microscopy and Analysis*, 1996, 5, 5–7.

15. New Techniques in Material Sciences. *Chemistry International*, 17 (1995) (6), 201–205.; Reetz, M. T.: *Science*, 267 (1995), 367.
16. Mirkin, M. M.: Recent Advances in Scanning Electrochemical Microscopy. *Analytical Chemistry, News and Features*, 1996, 177A–182A p.
17. Hargittai, I.: Ahmed H. Zewail. *The Chemical Intelligence*. (Springer, New York), 1997, 21–31.
18. Frutos, A. G., Corn, R. M.: SPR of Ultrathin Films. *Anal. Chem. News and Features*, 1995, 449A–455A p.
19. Grate, J. W., Patrash, S. J., Abrahaam, M. H.: Method for estimating Polymer-Coated Acoustic Wave Vapor Sensor Responses. *Anal. Chem.*, 67 (1995), 2162–2169.
20. Powell, M., Tempst, P.: Microflow-based automated chemistries: application to protein sequencing. *Anal. Chem.*, 73 (2001), 776–786.
21. Petsul, P. H., Greenway, G. M., Haswell, S. J.: The development of an on-chip micro-flow injection analysis of nitrate with a cadmium reductor. *Analytica Chimica Acta*, 428 (2001), 155–161.
22. Inczédy J.: *Kémiai folyamatok műszeres ellenőrzése*. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2001, 180 p.
23. Kristóf, J., Inczédy, J., Paulik, J., Paulik, F.: Continuous and selective determination of water vapor evolved during thermal decomposition reactions. *J. Therm. Anal.*, 37 (1991), 111–120.
24. Kristóf, J., Inczédy, J., Mohácsi, G.: Continuous determination of carbon monoxide evolved during thermal decomposition reactions. *J. Therm. Anal.*, 36 (1990), 1401–1409.
25. Kristóf, J., Inczédy, J.: Continuous determination of carbon dioxide evolved during thermal decomposition reactions. *J. Therm. Anal.*, 40 (1993), 993–998.
26. Barkó, Gy., Hlavay, J.: Application of an artificial neural network and piezoelectric chemical sensor array for identification of volatile organic compounds. *Talanta*, 44 (1997), 2237–2245.
27. Barkó, Gy., Hlavay, J.: Application of principal component analysis for the characterisation of a piezoelectric sensors array. *Anal. Chim. Acta*, 367 (1998), 135–143.
28. Barkó, Gy., Abonyi, J., Hlavay, J.: Application of fuzzy clustering and piezoelectric chemical sensor array for investigation on organic compounds. *Anal. Chim. Acta*, 398 (1999), 219–226.

Joó Ferenc

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

FÉMORGANIKUS KATALÍZIS VIZES KÖZEGBEN

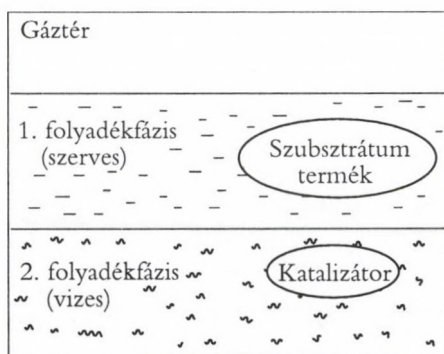
Elhangzott 2001. december 11-én

Bevezetés

A homogén katalízis számos előnyös vonással bír mind a katalizátorok aktivitását, mind szelektivitását illetően. Az e téren elért kiemelkedő eredményeket 2001-ben Nobel-díjjal ismerték el. A homogénkatalitikus enantio-szelektív reakciók köréből elég talán a prokirális enamidok és ketonok hidrogénezését említeni, melyet gyakorlatilag 100%-os enantioszelektivitással végezhetünk, speciális szerkezetű, királis foszfin, amin vagy más ligandumot tartalmazó ródium- és ruténiumkomplex katalizátorok alkalmazásával. Az ilyen hatékonyságú katalízis rendkívül fontos a legkülönbözőbb területeken (gyógyszeripar, zöld kémia), minthogy lehetővé teszi a kívánt homokirális termék előállítását anélkül, hogy azt az értéktelen vagy éppen káros hatású antipód szennyezné. A hatékonyságnak azonban ez esetben is ára van, éspedig nem is csekély: az említett királis ligandumok gyakran drágábbak, mint a katalizátor nemesfém komponense (ródium, ruténium, platina stb.).

Számos próbálkozás történt és történik azzal a céllal, hogy a fémkomplex katalizátort a reakció végén lehetőleg teljes mértékben visszanyerjék, és azt újabb folyamatban felhasználják. Több eljárás ismeretes a komplexek szilárd hordozón történő megkötésére, de ezek egyike sem váltotta be a reményeket a katalitikus aktivitás vagy a szelektivitás csökkenése, leoldódás vagy más problémák miatt. Sikeresebbnek bizonyult az a megközelítés, amikor két, egymással nem elegyedő oldószert alkalmaznak, melyek közül

az egyik kizárólag a katalizátort, a másik pedig csak az átalakítandó szubsztátumot (és a reakció termékeit) oldja. Intenzív keverés hatására a kívánt katalitikus reakció vagy a folyadékfázisok határán vagy a katalizátort tartalmazó fázisban megy végbe – utóbbi esetben a szubsztátumnak kis mértékben (de csak *kis* mértékben) oldódnia kell abban a fázisban is. A reakció lezajlását követően a két fázis ülepítéssel elválasztható, s optimális esetben az egyik a terméket, a másik pedig a katalizátort tartalmazza. Könnyen belátható, hogy a termékek kinyerésének és a katalizátor visszanyerésének ilyen kíméletes és egyszerű módja nagy jelentőséggel bír hatékony technológiák kidolgozásában.



1. ábra. A kétfázisú katalízis általános vázlata

Az előzőekben vázolt, ún. kétfázisú katalízis általános sémáját az 1. ábra mutatja. Minthogy a legtöbb átalakítandó szubsztátum szerves vegyület, melyek többsége csak szerves oldószerekben oldódik, kézenfekvő, hogy a másik fázis a katalizátor vizes oldata legyen. A közfelfogás szerint a fémorganikus kémia és a vizes közeg egymást kizáró fogalmak. A legtöbb fémorganikus vegyület valóban vízérzékeny a bennük található erősen polarizált fém-szén, fém-hidrogén stb. kötések miatt. Azonban már a fémorganikus kémia kialakulásának hajnalán is voltak olyan vegyületek, melyek vizes oldatban is stabilisnak mutatkoztak, mint pl. a Zeise-só, $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ (1827). Azóta pedig számos, vízzel szemben hasonlóan stabilis fémorganikus vegyületet állítottak elő, köztük fémhidrideket is (pl. $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$), melyek pedig protonolízis útján általában könnyen bomlanak. Valójában a vizes közegű fémorganikus katalízis¹ megszületésére nem azért kellett az 1960-as évek elejéig várni, mert nem lettek volna stabilis katalizátorok, hanem mert magára az ilyen típusú katalitikus folyamatokra nem támadt korábban igény. Még 40 évvel ezelőtt is a $[\text{CoH}(\text{CN})_5]^{3-}$ hidrogénező katali-

zátor tanulmányozását is inkább érdekes katalitikus tulajdonságai indokolták, nem pedig vizes/szerves kétfázisú folyamatok kidolgozásának szándéka. Az viszont világosan látszott, hogy az egyszerű összetételű katalizátor kémiai sajátságait, katalitikus aktivitását nem lehet a cianid ligandum valamiféle átalakításával finoman „hangolni”, szemben a $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ terciér foszfinok komplexeivel, ahol az alkil- vagy aril-szubsztituensek variálásával a foszfor donor atom elektronsűrűsége, valamint a ligandumok térkitöltése és térszerkezete tervszerűen változtatható, s ezen keresztül a komplex katalitikus tulajdonságai befolyásolhatók. Említést érdemel, hogy ebben az időben a Wilkinson-katalizátor $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ és a Vaska-komplex, *transz*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ már széles körben ismert vegyületek voltak.

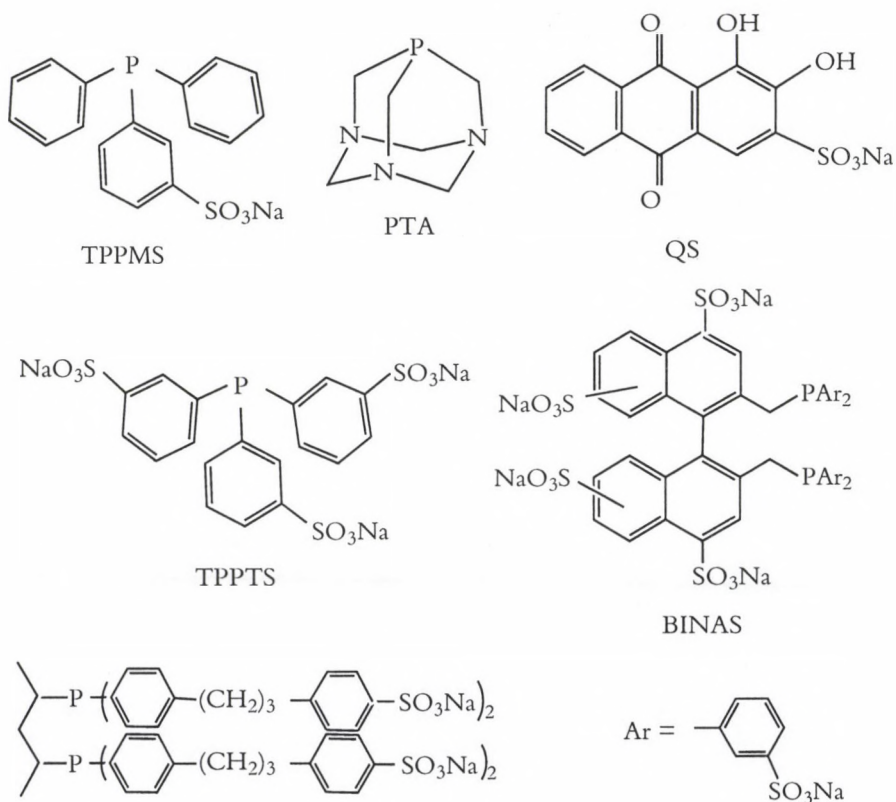
Vízoldható foszfinok

Az első vízoldható terciér foszfint Ahrland, Chatt és munkatársaik állították elő a trifenilfoszfin szulfonálásával,² a P(III) donor atomot tartalmazó ligandumok komplexképző sajátságainak vizsgálata céljával. Később hasonló céllal végzett részletes tanulmányokat J. Bjerrum is. Az általuk használt ligandum a *meta*-helyzetben monoszubsztituált trifenilfoszfin volt, mely ma TPPMS (pontosabban *m*TPPMS) rövidítéssel ismert.

A 2. ábra néhány más, a katalízisben szerepet nyert vízoldható ligandumot is mutat, köztük a *meta*-trisulfonált trifenilfoszfint, mely a TPPTS megjelölést kapta (pontosabban *m*TPPTS). Egyes ligandumok poláris vagy ionos szubsztituens bevitele nélkül is oldhatók vízben, mint ahogy az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (PTA) is. Az 1. táblázat néhány vízoldható foszfin oldhatóságát tünteti fel. Látható, hogy e ligandumok oldhatósága igen nagy lehet, némelyikük szabadon elegyedik vízzel.

Beck Mihály javaslatára 1969-ben fogtam a monoszulfonált trifenilfoszfint (TPPMS) tartalmazó fémkomplexek katalitikus tulajdonságainak vizsgálatához. Viszonylag rövid idő alatt kiderült, hogy ez a ligandum vízben stabilis komplexeket képez Ru(II) és Rh(I) központi fémionokkal, s e komplexek alkalmasak a molekuláris hidrogén aktiválására.³

Amikor egy aromás terciér foszfint (legegyszerűbb képviselőjük a PPh_3) komplexképzési és katalitikus célokra szubsztitúcióval, pl. szulfonálással vízoldhatóvá teszünk, azt feltételezzük, hogy kémiai sajátságai lényegében nem változnak, s egy már jól ismert fémkomplex analógja, pl. a $[\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3]$ vizes közegben éppoly aktív hidrogénező katalizátor lesz, mint a megfelelő $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ komplex szerves oldószerekben old-



2. ábra. Néhány vízoldható ligandum vizes közegű katalízishez

va. Nem hagyhatjuk azonban figyelmen kívül, hogy mind a ligandum, mind az oldószer más a két összehasonlított rendszerben. A foszfin ligandumok komplexképző tulajdonságait lényegesen befolyásolja térkitöltésük, amit az ún. Tolman-féle kúpszöggel⁴ szokás jellemezni. A 2. táblázat különféle szulfonált trifenilfoszfínok kúpszögét mutatja, melyeket saját, illetve az irodalomban fellelhető röntgendiffrakciós adatokból számítottunk. Érdekes felfigyelni arra, hogy a *meta*-helyzetben történő egyszeres vagy háromszoros szulfonálás igen jelentősen, de lényegében azonos mértékben növeli a kúpszögét a PPh_3 -hoz viszonyítva. Ugyanakkor a *para*-TPPMS és a *para*-TPPTS kúpszöge alig különbözik a trifenilfoszfínétól, mindkettő pár fokkal kisebb annál.

A szulfonált foszfínok általában nehezen kristályosíthatók. Nemrégiben felismertük, hogy guanidíniumsóik rendszerint szép kristályok formájában

1. táblázat. Néhány tercier foszfin oldékonysága vízben^{a)}

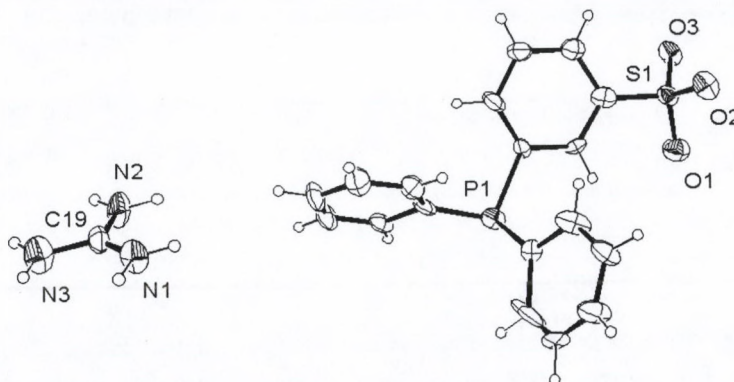
Vegyület	Közismert jelölés	Oldékonyság (g/l víz)	T (°C)
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-SO}_3\text{Na})$	mTPPMS-Na	12	b)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-SO}_3\text{Na})_3$	mTPPTS-Na	1100-1400	b)
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3\text{K})$	pTPPMS-K	100	b)
$\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3\text{K})_2$	pTPPDS-K	400	b)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3\text{Na})_3$	pTPPTS-Na	900	b)
$\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-PO}_3\text{Na}_2)_2$		1000-1100	20
$\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,3-di-COOK})_2$		1300	20
$\text{P}[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3]_3$		> 2000	30
$\text{P}[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}]_3$		3550	b)

^{a)} További oldékonysági adatok és a kérdés részletesebb tárgyalása az 1. sz. hivatkozott műben

^{b)} Szobahőmérsékleten

2. táblázat. Szulfonált trifenilfoszfinok Tolman-féle kúpszöge

Foszfin	Kúpszög, fok
pTPPMS	137,7
pTPPTS	139,2
PPh_3	141,5
mTPPMS	177,6
mTPPTS	170,0

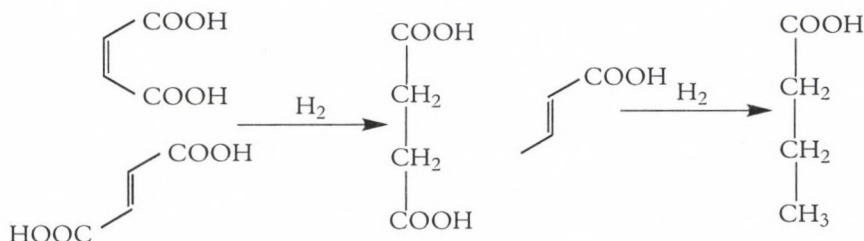


3. ábra. mTPPMS guanidiniumsójának röntgendiffrakciós szerkezete

nyerhetők, melyek alkalmasak az egykristály-röntgendiffrakciós szerkezet-meghatározásra.⁵ Erre mutat példát a 3. ábra.

Vízoldható foszfinkomplexek a katalízisben

A TPPMS és PTA ligandumok felhasználásával egy sor ruténium(II) és ródium(I) komplexet állítottunk elő (3. táblázat). Ezeket a vegyületeket elsősorban vízoldható szubsztrátumok hidrogénezésében vizsgáltuk, és megállapítottuk, hogy kiválóan alkalmasak telítetlen karbonsavak (maleinsav, fumársav, krotonsav stb.) hidrogénezésére enyhe körülmények között (4. ábra).⁶



4. ábra. Telítetlen karbonsavak hidrogénezése

3. táblázat. A ruténium és ródium néhány vízoldható foszfinkomplexe

$[\{\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2\}_2]$	$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TPPMS})_2]$	$[\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3]$
$[\text{RuHCl}(\text{TPPMS})_3]$	$[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{TPPMS})_3]$	$[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$
$[\text{RuH}_2(\text{TPPMS})_4]$	$[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$	$[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{TPPMS})_3]$
$[\{\text{RuHCl}(\text{TPPMS})_2\}_2]$	$[\text{RuH}(\text{PTA})_3]^+$	$[\text{RhH}(\text{PTA})_4]$
$[\text{RuH}(\text{OAc})(\text{TPPMS})_3]$		$[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PTA})_3]$

4. táblázat. Alkének oldékonysága vízben szobahőmérsékleten és atmoszferikus nyomáson⁷

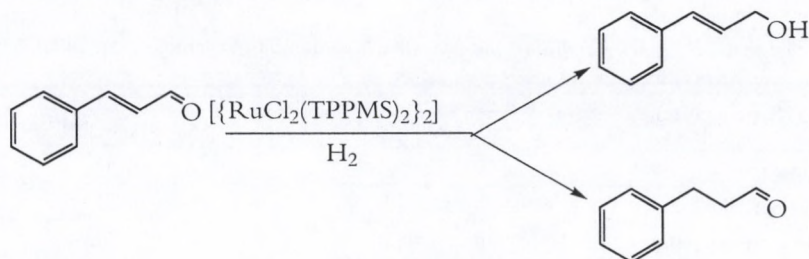
Alkén	Oldékonyság (ppm)
etén	131
propén	200
1-butén	222
1-pentén	148
1-hexén	50
1-oktén	2,7

Érdemes rámutatni arra, hogy az ipari szempontból érdekes olefinek oldékonysága vízben igen csekély (4. táblázat), és hogy a növekvő szén-

atomszámmal rohamosan csökken. Ez az oka annak, hogy míg a propén és butének esetében elfogadható reakciósebességek érhetők el (pl. hidroformilezésben), addig a magasabb homológok vizes/szerves kétfázisú katalitikus rendszerekben csak nagyon lassan reagálnak.

Aldehidek kétfázisú redukciója

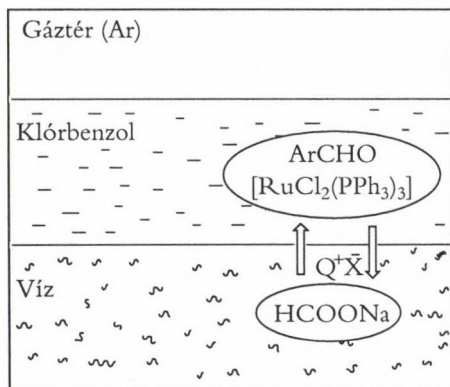
A telítetlen aldehidek szelektív hidrogénezésével nyerhető telítetlen alkoholok az illatszeripar és a finomkémiai ipar értékes anyagai. Előállításuk egyik legegyszerűbb példája a fahéjaldehid redukciója (5. ábra). A szelektív hidrogénezésre kevés katalizátor alkalmas, legtöbb esetben a C=C kötés könnyebben reagál, és telített aldehidek képződnek.



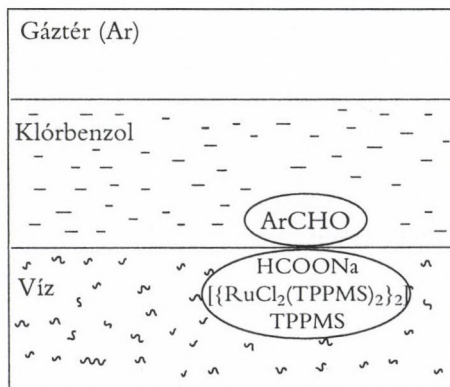
5. ábra. Fahéjaldehid hidrogénezése

Az irodalomból ismert volt, hogy az aromás aldehidek, mint pl. a 4-metil-benzaldehyd, egyszerűen redukálhatók a megfelelő benzil-alkohollá két-fázisú, fázisátvitteles rendszerben, redukálószerként Na-formiát vizes oldatát, katalizátorként pedig a szerves fázisban (klórbenzol) oldott $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ komplexet használva (6a ábra).⁸ Saját vizsgálataink azt mutatták, hogy ugyanerre az eredményre jutunk a vízóldható $[\{\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2\}_2]$ alkalmazásával (6b ábra), és ekkor több kedvező hatás is érvényesül.

Így például nincs szükség a fázisátvivő katalizátorra, ami jellegénél fogva mindkét fázisban oldódik, ezért a terméket is szennyezi. Továbbá a katalizátor ilyenkor a vizes fázisban található, így a fázisok elválasztásával recirkuláltatható és szintén nem szennyezi a terméket. Legérdekesebb megfigyelésünk azonban az volt, hogy a telítetlen aldehidek szelektíven telítetlen alkoholá redukálódtak (5. táblázat).⁹ Ez azért is külön figyelmet érdemel, mert – mint említettem – ugyanezzel a katalizátorral korábban sikeresen hidrogénezünk telítetlen karbonsavakat.



6a ábra. Kétfázisú katalízis fázisátviteli katalízissel kombinálva



6b ábra. Kétfázisú katalízis fázisátviteli katalízis nélkül

5. táblázat. Aldehidek katalitikus hidrogénátviteli redukciója Na-formiát vizes oldatában

Szubsztrátum	Alkohol (%)	
	[Ru-mTPPMS] ^{b)}	[Ru-PTA] ^{c)}
benzaldehyd	99,7	64
4-metil-benzaldehyd	99,5	23,6
4-metoxi-benzaldehyd	98,8	26,7
4-bróm-benzaldehyd	99,8	16,3
2-naftaldehyd	100	n.a. ^{d)}
szalicilaldehyd	0	0
butanal	n.a. ^{d)}	72,8
pentanal	n.a. ^{d)}	46,1
hexanal	n.a. ^{d)}	23
2-butenal ^{e)}	78 ^{f)}	87,6
citrál ^{e)} g)	98	n.a. ^{d)}
citronellál ^{e)}	93	n.a. ^{d)}
fahéjaldehyd ^{e)}	98	21,2

^{a)} gázkromatográfiásan meghatározva

^{b)} 0,005 mmol $[\{\text{RuCl}_2(m\text{TPPMS})_2\}_2]$, 0,1 mmol $m\text{TPPMS}$, 1 mmól aldehid, 3 ml 5 M HCOONa vizes oldat, 80 °C, reakcióidő 1,5–7 h

^{c)} 0,0625 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$, 1,35–6,93 mmol aldehid 5 ml klórbenzolban, 5 ml 5 M HCOONa vizes oldat, 80 °C, reakcióidő 3 h

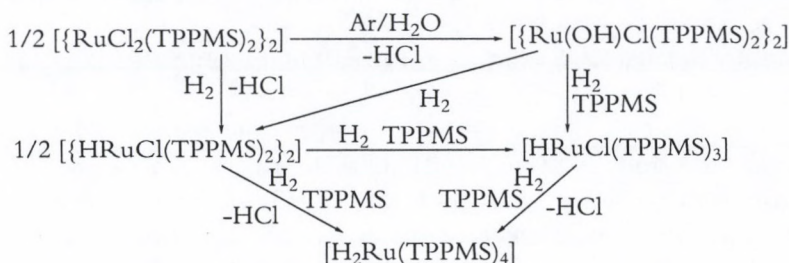
^{d)} nincs adat ^{e)} kizárólag telítetlen alkohol képződött

^{f)} 30 °C, izolált anyag hozama

^{g)} geraniál és nerál 2:1 arányú elegye, izomerizáció nem történt

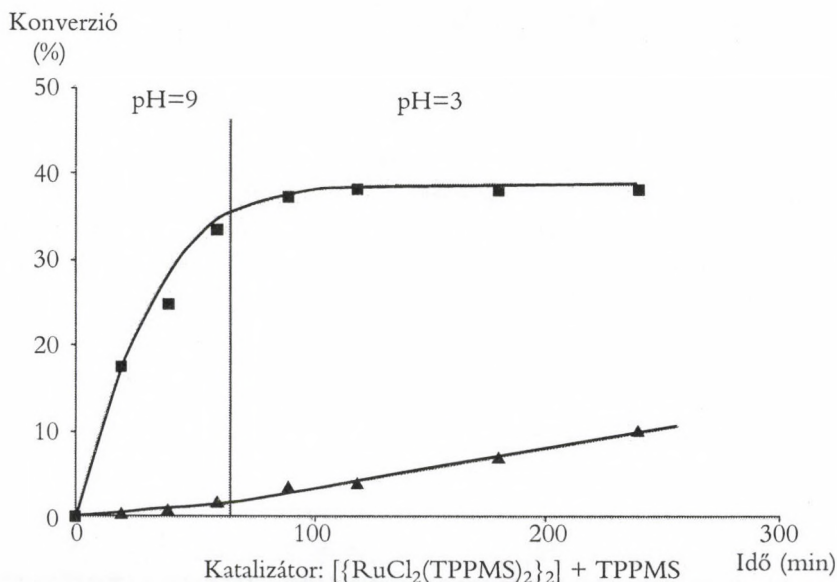
A vizes közeg pH-jának hatása fém-hidrid komplexek képződésére

Az imént említett látszólagos ellentmondás egyik oka az lehetett, hogy míg a telítetlen karbonsavak hidrogénezését savas oldatokban végeztük ($\text{pH} < 3$), addig az aldehidek redukciójához használt vizes Na-formiát oldatok pH-ja, a koncentrációtól és a reakció előrehaladásától függően 8 körüli volt. Ezért közelebből is megvizsgáltuk a pH-hatását a $[\{\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2\}_2]$ komplex és hidrogén reakciójára, a képződő hidridoruténium részecskék stabilizására. Egyrészt pH-t állandó értéken tartva követtük a hidrogénezés hatására bekövetkező protonfelszabadulást (pH-sztatikus hidrogénezés), másrészt ^1H és ^{31}P NMR spektroszkópiával azonosítottuk az adott pH-n kialakuló egyensúlyokban jelenlevő részecskéket. A teljes pH-tartományt megvizsgálva megállapítottuk, hogy atmoszferikus hidrogén nyomáson, TPPMS feleslegben, savas közegben a domináns hidridrészecske a $[\text{RuHCl}(\text{TPPMS})_3]$ (kevés $[\{\text{RuHCl}(\text{TPPMS})_2\}_2]$ egyidejű jelenlétével), míg lúgos oldatokban kizárólag a $[\text{RuH}_2(\text{TPPMS})_4]$ részecske észlelhető (7. ábra). Kísérleteink azt is megmutatták, hogy a fahéjaldehid hidrogénezésének szelektivitása is függ a vizes fázis pH-jától: savas oldatokban a $\text{C}=\text{C}$ kötés lassú hidrogénezésével dihidrofahéjaldehid, míg lúgos oldatokban a $\text{C}=\text{O}$ kötés szelektív redukciójával fahéjalkohol képződött.



7. ábra. Egyensúlyok Ru-foszfin komplexek vizes oldatában H_2 alatt

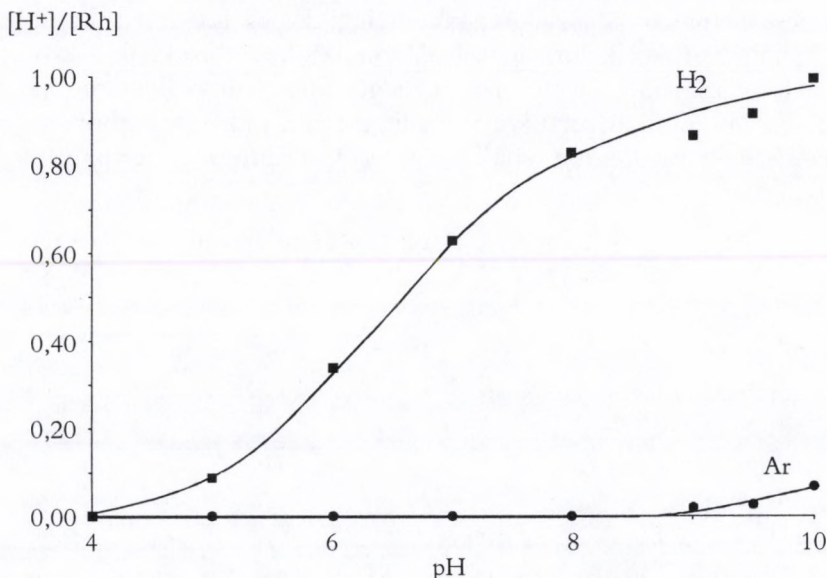
Mindez alkalmat ad a szelektivitás tetszés szerinti befolyásolására a közeg pH-jának megválasztásával. Egy ilyen kísérlet eredményét mutatja a 8. ábra. Ekkor a fahéjaldehid hidrogénezését enyhén lúgos oldatban kezdtük ($\text{pH} = 9$), és gyors fahéjalkohol-képződést észleltünk csekély mértékű $\text{C}=\text{C}$ hidrogénezés mellett. A vizes fázist megsavanyítva ($\text{pH} = 3$) a $\text{C}=\text{O}$



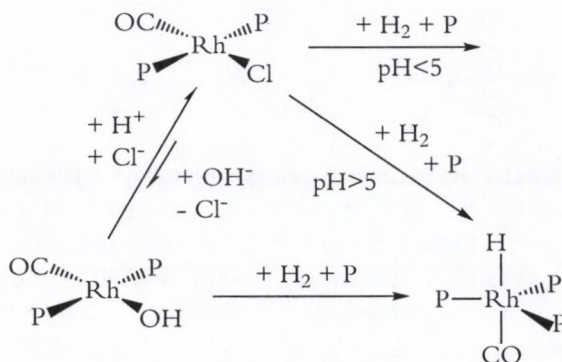
8. ábra. A fahéjaldehid-hidrogénezés szelektivitásának változása a pH-val (■ fahéjalkohol, ▲ dihidrofahéjaldehid)

hidrogénezés megállt, viszont jól mérhető sebességgel megkezdődött a dihidrofahéjaldehid képződése.¹⁰

Hasonló pH-hatást figyeltünk meg a $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPMS})_2]$ hidrogénezésében is.¹¹ A komplexet egyre növekvő pH-jú vizes oldatban argon alatt oldva, hidrolízist alig tapasztaltunk, a protontermelés még pH = 10-nél is mindössze 8% volt (9. ábra). Ugyanakkor hidrogén-atmoszférában a protontermelés már gyengén savas oldatokban (pH5) megindult, és pH = 10-nél elérte a $[\text{H}^+]/[\text{Rh}] = 1$ értéket. Mindezt a 10. ábrán bemutatott egyensúlyi folyamatokkal értelmezhetjük. A megfigyelések érdekessége abban áll, hogy a propén hidroformilezését megvalósító ún. Rhône Poulenc-Ruhrchemie-eljárásban¹², amely a 10. ábrán látható $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPPMS})_3]$ komplexszel analóg, $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ komplexet tételezi fel katalitikusan aktív részecsként, azt találták, hogy a pH növelése gyorsítja a katalitikus folyamatot. Minthogy a $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CHO}$ reakciót a pH közvetlenül nem befolyásolhatja, a hatás valószínűleg abban keresendő, hogy az aktív katalizátor lúgosabb oldatokban nagyobb mértékben alakul ki (a 10. ábrán feltüntetett folyamatokkal analóg reakciókban).



9. ábra. Protontermelés a $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPMS})_2]$ és H_2 reakciójában



10. ábra. Egyensúlyok $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPMS})_2]$ vizes oldatában H_2 alatt ($\text{P} = \text{TPPMS}$)

Az általunk vizsgált vízzoldható ruténium és ródium foszfinkomplexek a szén-dioxid, illetve a hidrogénkarbonát hidrogénezésében is aktívnak bizonyultak.¹³ A szén-dioxid redukciója és C1 építőelemként történő felhasználása a földi élet alapvető folyamata. Ami azonban a fotoszintézis során óriási léptékben végbemegy, azt szintetikus úton még nem sikerült elérni. A legnagyobb katalitikus aktivitásokat szuperkritikus szén-dioxid és

hidrogén elegyben tapasztalták, különféle Rh- és Ru-foszfin komplexek mint katalizátorok alkalmazásával. Viszonylag kevés azoknak a közleményeknek a száma, melyek vizes közegű folyamatokról számolnak be. Közelebbről tanulmányoztuk a szén-dioxid és a hidrogénkarbonát hidrogénezését; néhány eredményünket a 6. táblázat tünteti fel. A vizsgált folyamatok:



6. táblázat. Szén-dioxid és hidrogénkarbonát katalitikus hidrogénezése vizes oldatban

Katalizátor	Közeg	P(CO ₂) (bar)	P(H ₂) (bar)	T (°C)	Reakció- sebesség (h ⁻¹) ^{a)}
[{RuCl ₂ (TPPMS) ₂ } ₂] ^{b)}	H ₂ O	20	60	24	1,49
[RuCl ₂ (PTA) ₄]	H ₂ O	20	60	24	0,24
[{RuCl ₂ (TPPMS) ₂ } ₂] ^{b)}	1 M NaHCO ₃	–	60	54	47
[{RuCl ₂ (TPPMS) ₂ } ₂] ^{b)}	0,3 M NaHCO ₃	35	60	80	9600
[RuCl ₂ (PTA) ₄]	1 M NaHCO ₃	–	60	50	30
[RuCl ₂ (PTA) ₄]	0,3 M NaHCO ₃	35	60	50	70

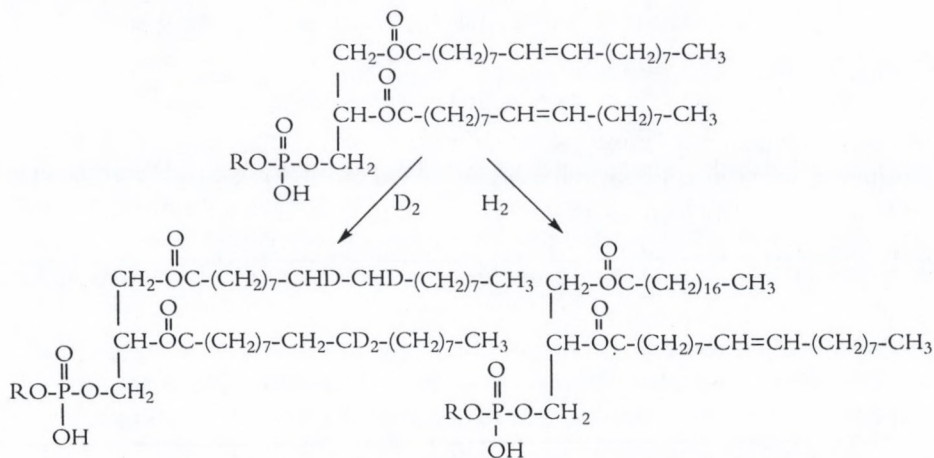
^{a)} óránkénti katalitikus ciklusszám

^{b)} TPPMS fölöslegben, [TPPMS]/[Ru] = 5

Az adatokból látható, hogy a CO₂ vizes oldatában a reakció igen lassú, ezzel szemben NaHCO₃ oldatokban lényegesen gyorsabb. Mindez arra utal, hogy a katalitikus hidrogénezés tényleges szubsztrátuma a hidrogénkarbonát-ion. Érdekes módon jelentősen tovább növelhető a reakció sebessége, ha a NaHCO₃ oldatok hidrogénezését CO₂ jelenlétében végezzük: a táblázatban feltüntetett 9600 h⁻¹ időegységre jutó katalitikus ciklusszám a tisztán vizes közegben végzett reakciók körében az eddig meghatározott legnagyobb katalitikus aktivitás. A jelenség pontos oka még nem ismert, de valószínű, hogy a szén-dioxid nyomás növelésének hatására bekövetkező pH-csökkenésben keresendő. Ugyanis mint korábban említettem, a RuTPPMS-hidridek eloszlása pH-függő (7. ábra), és hasonlóképpen befolyásolja a pH a Ru-PTA-hidridek képződését is. Utóbbi esetben savas közegben az [RuHX(PTA)₄] (X = Cl⁻, H₂O) és az [RuH(PTA)₅]⁺ monohidrido-részecske, míg lúgos oldatokban az [RuH₂(PTA)₄] dihidridokomplex van jelen.¹⁴

Biológiai membránok és modelljeik módosítása katalitikus hidrogénezéssel

A biológiai membránok nemcsak fizikailag választják el a sejtet a környezetétől vagy a sejt egyes organelumait a citoplazmás tértől, hanem aktív szerepet is játszanak a különféle sejtfunkciókban. Az élő szervezetekben számos ún. membránkötött enzim működik, melyeknek aktivitása a közvetlen környezetet jelentő membrán állapotától is függ. Több más komponens (fehérjék, szénhidrátok stb.) mellett a membránok fő alkotói a poláris lipidek, melyek a vizes közegben ún. *kettősréteg*be rendeződnek. Egyszerűbbek a viszonyok a biológiai membránok modellezésére gyakran alkalmazott liposzómákban, amikor is legtöbbször csak magukat a poláris lipideket diszpergáljuk vizes közegben. Megfelelő (általában ultrahangos) diszpergálás során egyetlen lipid kettősréteggel határolt vezikulák alakulnak ki, melyek alkalmasak a membrán egyes tulajdonságainak tanulmányozására. A membrán fizikai állapota (merevsége, ill. fluiditása) többek között attól függ, hogy milyen arányban vannak jelen a telített és telítetlen lipidek.* A természetes lipidek ugyanis túlnyomórészt *cisz*-telítetlen zsírsavakat tar-

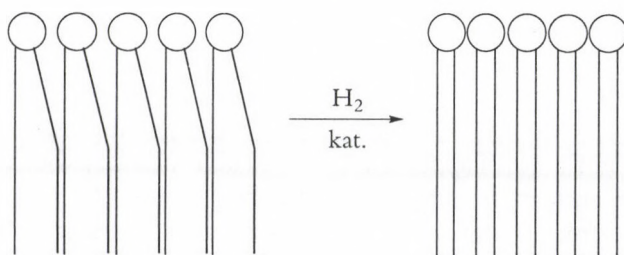


11. ábra. Egy dioleil foszfolipid hidrogénezésének és deuterálásának általános folyamata

* A poláris lipidek alkotórészeként szereplő zsírsavakat a szénatomok és a C=C kettős kötések számával jelöljük, így pl. 16:0 – palmitinsav, *cisz*-16:1 – palmitoleinsav, 18:0 – sztearinsav, *cisz*-18:1 – olajsav, 18:2 – linolsav stb.

talmaznak (rendszerint láncközepe $C=C$ kötéssel), melyek térigénye jóval nagyobb, mint az azonos szénatomszámú telített zsírsavaké. A telítetlen lipidek meghidrogénezésekor tehát a membránok rendezettebbé, merevebbé válnak. A kémiai folyamatot egy dioleil foszfolipid példáján a 11. ábra, a membránra gyakorolt hatást – nagyon vázlatosan – a 12. ábra tünteti fel.

Ilyen megfontolások alapján kezdtük meg Vigh Lászlóval és munkatársaival (MTA Szegedi Biológiai Központ Biokémiai Intézete) a homogén-katalitikus membránhidrogénezés tanulmányozását. Kezdetben a növényi sejtek fagyűrűse és membránjaik lipidösszetétele közötti kapcsolat állt a kutatások középpontjában, később a sejtek stressztűrő képességének és a sejtmembránok fizikai állapotának általános összefüggéseit vizsgáltuk.



12. ábra. A membránszerkezet hidrogénezés hatására bekövetkező változásának sematikus ábrázolása

A biológiai membránok stabilitása a vizes közeghez kötött, ezért a módosítást is vizes közegben kell végeznünk. Kézenfekvő, hogy e célra vízoldható katalizátorokat alkalmazzunk.¹⁵ Egy alkalmas katalizátornak azonban szigorú követelményeket kell teljesítenie. Ilyenek:

1. Megfelelő aktivitást és szelektivitást kell mutatnia vizes közegben, enyhe körülmények között.

2. Ne legyen toxikus!

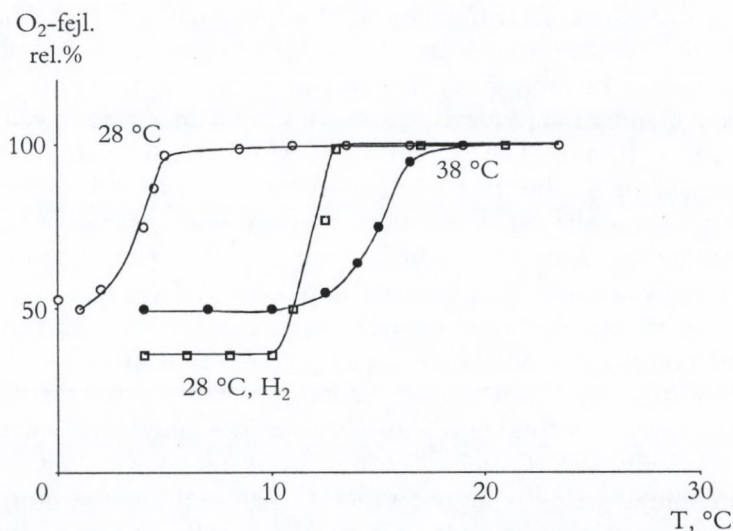
3. Ne legyen saját hatása (azaz a katalitikus hidrogénezés hatására észlelt változások kizárólag a lipidek telítésének következményei legyenek)!

4. Ahidrogénezést követően elválasztható legyen a mintától!

Külön említést érdemel, hogy a szelektivitás a sejtek esetében nem csupán a kémiai folyamat kemo-, regio- és sztereoszzelektivitását jelenti. Fontos lehet a sejt térben elkülönülő részei közül egyesek szelektív hidrogénezése (pl. plazmamembrán vs. tilakoid membrán) és az ún. topológiai szelektivitás is, amikor is a kettős rétegnek csak egyik oldalát kívánjuk módosítani (pl. a sejtfelszíni vagy a belső félmembránt).

Az irodalmi előzmények¹⁶ és saját kutatási tapasztalataink alapján a már tárgyalt vízdoldható foszfinkomplexeket ($[\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3]$, $[\{\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2\}_2]$) is alkalmaztuk katalizátorként,¹⁷ ezek azonban az említett követelmények egy részének nem felelnek meg. Így pl. fiziológiás hőmérsékleteken kevésbé aktívak, ezért kellő sebességű hidrogénezést csak 10–12 bar hidrogénnyomás hatására lehet elérni. A legalkalmasabb katalizátornak az alizarinvörös (1,2-dihidroxi-9,10-antrakinon-3-szulfonát Na-só, QS) $\text{Pd}(\text{II})$ -komplexe, $[\text{Pd}(\text{QS})_2]$, bizonyult. Ez a komplex akár 2–3 °C hőmérsékleten gyors katalitikus hidrogénezéseket tesz lehetővé.¹⁸ A membránhidrogénezés módszerének alkalmazását mindössze egyetlen példán mutatom be.

Az *Anacystis nidulans* kék-zöld alga membránjait felépítő poláris lipidek csaknem 90%-ban palmitinsavat (16:0) és palmitoleinsavat (16:1) tartalmaznak, a többi zsírsav mennyisége nem jelentős. A lipidekben a telített és telítetlen zsírsavak aránya (pl. 16:0/16:1) függ az algák tenyésztési hőmérsékletétől. Ez az érték az alacsonyabb hőmérsékleten nevelt algák esetén kisebb, megfelelően annak, hogy a telítetlenebb, így fluidabb membránok a hideg környezetben sem kerülnek gélállapotba („nem fagynak meg”), és a sejt így ép maradhat. A 7. táblázat első és második oszlopa 28 °C-on és 38 °C-on nevelt *A. nidulans* esetében mutatja a megfelelő adatokat.¹⁹ A különböző hőmérsékletekhez adaptálódott algák hidegtűrése is különböző, amit a 13. ábra szemléltet:



13. ábra. Különböző hőmérsékletekhez adaptálódott, valamint hidrogénezett *Anacystis nidulans*-sejtek fotoszintetikus aktivitása a hőmérséklet függvényében

7. táblázat. Az *Anacystis nidulans* összlipidjeinek zsírsavösszetétele 1. 28 °C-on és 2. 38 °C-on nevelt, valamint 3. 28 °C-on nevelt és 28 °C-on hidrogénezett sejtek esetében

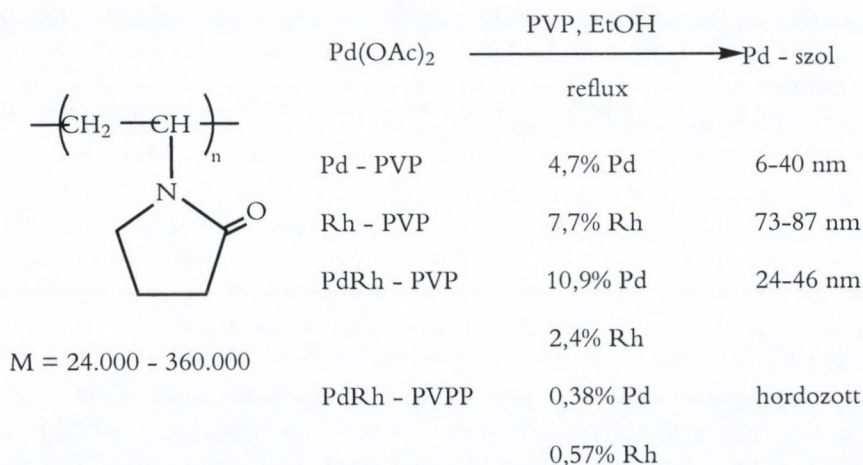
Zsírsavak	Összetétel (mól %)		
	1	2	3
14:0	2,1	1,5	3,7
14:1	4,3	1,1	2,5
16:0	44,9	48,5	50,5
16:1	43,5	37,8	38,2
6:0	1,8	4,8	2,2
18:1	3,4	6,3	2,5
<i>A telített/telítetlen zsírsavak koncentrációjának aránya</i>			
Összes zsírsav	0,95	1,21	1,29
16:0/16:1	1,03	1,28	1,32

Ha egy fotoszintetizáló algatenyészetet fokozatosan lehűtünk, akkor előbb-utóbb bekövetkezik a fotoszintetikus oxigénfejlesztés aktivitásának gyors csökkenése, ami a sejt elpusztulását jelzi. A 38 °C-on nevelt *Anacystis*-sejtek esetén ennek jellemző hőmérsékleti értéke 15 °C volt, míg a 28 °C-on nevelt sejtek 4 °C-on mentek tönkre (nagyjából megfelelően a tenyésztési hőmérsékletek közti 10 °C különbségnek). Felmerül azonban a kérdés, hogy a hidegtűrésben megnyilvánuló különbség valóban csak a membránlipidekben található zsírsavak telítettségének a következménye-e, hiszen 10 °C eltérés a növekedési hőmérsékletben számos más fiziológias folyamatot is befolyásol. A katalitikus hidrogénezési kísérletek közelebb vihetnek a jelenség magyarázatához. Ha ugyanis a 28 °C-on nevelt sejteket ugyanezen a hőmérsékleten hidrogénezzük, akkor elérhetjük, hogy membránjaikban a telített és a telítetlen lipidek (zsírsavak) aránya közel olyan legyen, mintha 38 °C-on nőttek volna, azaz *izoterm* körülmények között tudjuk kiváltani azt a változást, ami a korábbi kísérletben a hőmérséklet megnövelésének hatására játszódtott le. Az adatokat a 7. táblázat 3. oszlopa tartalmazza. A sejtmembránok zsírsavösszetételének megváltozása a hidegtűrésben is megmutatkozik, éspedig a 28 °C-on nevelt és 28 °C-on hidrogénezett sejtek közel úgy viselkedtek, mint amelyeket 38 °C-on neveltünk (13. ábra): a fotoszintetikus aktivitás csökkenésének jellemző hőmérsékleti értéke 12 °C volt. Későbbi munkánk során a sejtet határoló plazmamembrán szelektív hidrogénezésével azt is kimutattuk, hogy a fotoszintetikus aktivitás már a plazmamembrán telítésével is magasabb hőmérsékleteken szűnik meg, holott a fotoszintetizáló apparátus a tilakoidban található, melynek membránjait a hidrogénezés ekkor még nem érintette.²⁰

Az előzőekben nagyon leegyszerűsítve bemutatott vizsgálatok arra utalnak, hogy a növényi (alga) sejtek hidegtűrését elsősorban a plazmamembrán fizikai állapota befolyásolja. Más oldalról az is felvetődik, hogy a sejtek a környezet hőmérsékletét plazmamembránjuk révén érzékelik, ez utóbbi mintegy a növényi sejt „hőmérője”.

A biológiai membránok hidrogénezésében a heterogén katalízisnek is van létjogosultsága, különösen akkor, amikor sejtek vagy sejtorganellumok „felületi” hidrogénezését kívánjuk végezni. Az ilyen topológiaiilag szelektív módosítás nyilvánvalóan fontos az olyan esetekben, amikor a két félmembrán nem azonos szerepet játszik egy összetett folyamatban; ilyen például a trombocitaaggregáció.²¹ Természetesen a heterogén katalizátorokra is vonatkoznak a korábbiakban említett követelmények. Mint a legtöbb katalizátor esetében, itt is az egyik legnehezebb feladat a katalizátor és a minta elválasztása a hidrogénezést követően, így pl. durva diszperz katalizátorok felületén a sejtek erősen adszorbeálódhatnak.

Részben megfelelőbb adszorpciós sajátságaik, részben pedig nagyobb katalitikus aktivitásuk miatt a különféle fémkolloidokat találtuk alkalmas katalizátoroknak. Polivinilpirrolidonnal (PVP) stabilizált, nanoméretű Pd, Rh és Pt, továbbá Pd-Rh és Pd-Pt kétfémes kolloidokat állítottunk elő (14. ábra). Ezek közül a Pd és a Pd-Rh mutatott legjobb aktivitást egyszerű telítetlen zsírsavak (krotonsav, maleinsav, fumársav stb.), továbbá liposzómák és a *Synechocystis* PCC6803 kék-zöld algából izolált tilakoid hidrogénezésében²² (8. táblázat).



14. ábra. Polivinilpirrolidonnal stabilizált kolloidok vizes közegű hidrogénezéshez

8. táblázat. Telítetlen karbonsavak hidrogénezése Pd-PVP katalizátorral^{a)}

Szubsztrátum	Reakciósebesség ^{b)} (h ⁻¹)
Krotonsav	1450
Maleinsav	1006
Fumársav	1150
Itakonsav	402
α -Acetamido-fahéjsav	302

^{a)} Reakciókörülmények: 0,5 mg/ml Pd-PVP, 0,25 M szubsztrátum, pH = 7,0, T = 37 °C

^{b)} Kezdeti sebesség, óránkénti katalitikus ciklusszám

Megemlítem még, hogy a membránok katalitikus hidrogénezését H₂ helyett D₂-vel végezve a zsírsavlánc ismert helyeire deutériumot vihetünk be (11. ábra). A deutérium-beépülés gyakran D₂O-ból is megtörténik, annak ellenére, hogy a reakció H₂-atmoszférában játszódik le – ez a katalitikus hidrogénezés mechanizmusából következik.²³ Hasznos következménye a folyamatnak az, hogy a termotróp fázisátalakulások infravörös spektroszkópiai módszerrel érzékenyebben követhetők a deuterált lipideket tartalmazó membránok, mint deutériumot nem tartalmazó minták esetében.²⁴

Köszönetnyilvánítás

E helyen is hálásan köszönöm a segítségét mindazoknak, kikkel jó sorsom a kémiában összehozott, kiváltképpen tanítóimnak, tanítványaimnak, együttműködő itthoni és külföldi barátaimnak, kutatási partnereimnek. A Debreceni Vegyipari Technikumban *Halmai Lászlóné* figyelt fel rám, és segített abban, hogy a Kossuth Lajos Tudományegyetem *Bognár Rezső* vezette Szerves Kémiai Tanszékén középiskolásként is befogadjanak, és *Kerekes Péter* vezetésével mákalkaloidok szintézisével foglalkozhassak. *Nagypál István* jelentősen hozzájárult ahhoz, hogy érdeklődésem később a fizikai kémia felé fordult, bár a szerves kémia iránti vonzalmam is megmaradt. A vízzoldható foszfinok komplexeinek katalitikus tulajdonságait *Beck Mihály* javaslatára kezdtem vizsgálni, és a kutatásokban a KLTE (majd DE) Fizikai Kémiai Tanszékén fontos szerepet játszottak korábbi és/vagy jelenlegi tanítványaim, munkatársaim: *Bényei Attila*, *Elek János*, *Kathó Agnes*, *Kovács Gábor*, *Kovács József*, *Nádasdi Levente*, *Papp Éva*, *Papp Gábor*, *Somsák László*, *Tóth Zoltán*, *Trócsányi Erika* és *Véghvári Imre*. Az utóbbi években e téren végzett kutatásaink állandó résztvevője *Laurency Gábor* (EPFL,

Lausanne). A biológiai membránok hidrogénezésében meghatározó volt az MTA SZBK kutatói: *Vígh László, Horváth Ibolya, Balogh Gábor, Benkő Sándor, Gombos Zoltán, Szalontai Balázs és Török Zsolt* munkája. Az évek során szinte valamennyi hazai egyetem kémiai intézetében megfordultam, és sokat tanultam vendéglátóim, kutatási partnereim, így *Kiss Árpád István* (BME), *Horváth István Tamás* (ELTE), *Bartók Mihály, Notheisz Ferenc és Zsigmond Ágnes* (JATE/SZTE), valamint *Heil Bálint és Markó László* (VVE) átadott tapasztalataiból, tanácsaiból. Köszönet illeti azokat is, akiknek laboratóriumában külföldön járhattam tanulmányúton vagy vendégprofesszori meghívással, de különösen *Howard Alper* (U. Ottawa), *Donald J. Darensbourg* (Texas A&M U.), *Jochanan Blum* (Hebrew U. of Jerusalem), *Luis A. Oro* (U. Zaragoza), *Peter J. Quinn* (Queen's College, London) és *Guy A. Thompson Jr.* (U. Texas, Austin) professzorokat. Valamennyiüknek és az itt név szerint nem említett egyetemi hallgatóknak, kollégáknak, szerzőtársaknak köszönhetőek mindazok az eredmények, melyeket a Magyar Kémiai Folyóiratban közölt első beszámoló³ és a székfoglaló előadás előtti napokban kiadott monográfia¹ megjelenése között a vizes közegű fémorganikus katalízis terén közösen elértünk.

Irodalom

- ¹ Joó, Ferenc: *Aqueous Organometallic Catalysis*. Kluwer, Dordrecht, 2001.
- ² Ahrland, Sten, Chatt, Joseph, Davies, N. R., Williams, A. A.: The relative affinities of co-ordinating atoms for silver ion. Part II. Nitrogen, phosphorus and arsenic. *J. Chem. Soc.*, 1958, 276. p.
- ³ Joó Ferenc, Beck Mihály: Vízoldható foszfinkomplexek redoxireakciói – új lehetőségek a homogén oldatkatalízisben. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 79, 1973, 189.
- ⁴ Tolman, Chadwick A.: *Chem. Rev.*, 77, 1977, 313.
- ⁵ Kathó, Ágnes, Bényei, C. Attila, Joó, Ferenc, Sági, Mária: Formation and solid state structures of highly crystalline guanidinium salts of sulfonated tertiary phosphanes. *Adv. Synth. Catal.*, 344, 2002, 278.
- ⁶ Tóth, Zoltán, Joó, Ferenc, Beck, Mihály: Homogeneous hydrogenations in aqueous solutions catalyzed by ruthenium-phosphine complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 42, 1980, 153.
- ⁷ McAuliffe, Clayton: Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin, and aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, 1267.
- ⁸ Bar, Raphael, Bar, Liliana K., Sasson, Yoel, Blum, Jochanan: Phase transfer-catalyzed reduction of aromatic aldehydes by aqueous sodium formate in the presence of dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II): a kinetic study. *J. Mol. Catal.*, 33, 1985, 161.

- ⁹ Bényei, Attila, Joó, Ferenc: Organometallic catalysis in aqueous solutions. The biphasic transfer hydrogenation of aldehydes catalyzed by water-soluble phosphine complexes of ruthenium, rhodium and iridium. *J. Mol. Catal.*, 58, 1990, 151.
- ¹⁰ Joó, Ferenc, Kovács, József, Bényei, Cs. Attila, Kathó, Ágnes: Solution pH: A selectivity switch in aqueous organometallic catalysis – Hydrogenation of unsaturated aldehydes catalyzed by sulfonatophenylphosphane-Ru complexes. *Angew. Chem.*, 110, 1998, 1024.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 1998), 969.
- ¹¹ Joó, Ferenc, Kovács, József, Bényei, Cs. Attila, Nádasdi, Levente, Laurenczy, Gábor: The effect of pH on the reactions of catalytically important Rh(I) complexes in aqueous solution: Reaction of $[\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3]$ and *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPMS})_2]$ with hydrogen (TPPMS=mono-sulphonated triphenylphosphine). *Chem. Eur. J.*, 7, 2001, 193.
- ¹² Cornils, Boy, Herrmann, Wolfgang A. (szerk.): *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis. Concepts and Applications*. Wiley-VCH., Weinheim, 1998.
- ¹³ Joó, Ferenc, Laurenczy, Gábor, Nádasdi, Levente, Elek, János: Homogeneous hydrogenation of aqueous hydrogen carbonate to formate under exceedingly mild conditions – a novel possibility of carbon dioxide activation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1999, 971.
- ¹⁴ Laurenczy, Gábor, Joó, Ferenc, Nádasdi, Levente: Formation and characterization of water-soluble hydrido-ruthenium(II) complexes of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane and their catalytic activity in hydrogenation of CO_2 and HCO_3 in aqueous solution. *Inorg. Chem.*, 39, 2000, 5083.
- ¹⁵ Quinn, Peter J., Joó, Ferenc, Vigh, László: The role of unsaturated lipids in membrane structure and stability. *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, 53, 1989, 71.
- ¹⁶ Katagiri, Chihiro, Owen, James S., Quinn, Peter J., Chapman, Dennis: Hydrogenation of plasma lipoproteins by a water-soluble catalyst; its use as a structural probe. *Eur. J. Biochem.*, 118, 1981, 335.
- ¹⁷ Vigh, László, Joó, Ferenc, van Hasselt, P. R., Kuiper, P. J. C.: Hydrogenation of model and biomembranes using a water-soluble ruthenium phosphine catalyst. *J. Mol. Catal.*, 22, 1983, 15.
- ¹⁸ Joó, Ferenc, Balogh, Nándor, Horváth, I. László, Filep, György, Horváth, Ibolya, Vigh, László: Complex hydrogenation/oxidation reactions of the water-soluble hydrogenation catalyst palladium di(sodium alizarin-monosulfonate) and details of homogeneous hydrogenation of lipids in isolated biomembranes and living cells. *Anal. Biochem.*, 194, 1991, 34.
- ¹⁹ Vigh, László, Joó, Ferenc: Modulation of membrane fluidity by catalytic hydrogenation affects the chilling susceptibility of the blue-green alga, *Anacystis nidulans*. *FEBS Lett.*, 162, 1983, 423.
- ²⁰ Vigh, László, Gombos, Zoltán, Joó, Ferenc: Selective modification of cytoplasmic membrane fluidity by catalytic hydrogenation provides evidence on its primary role in chilling susceptibility of the blue-green alga. *Anacystis nidulans*. *FEBS Lett.*, 191, 1985, 200.

- ²¹ Joó, Ferenc, Chevy, Françoise, Colard, Odile, Wolf, Claude: The activation of rat platelets increases the exposure of polyunsaturated fatty acid enriched phospholipids on the external leaflet of the plasma membrane. *Biochim. Biophys. Acta*, 1149, 1993, 231.
- ²² Nádasdi, Levente, Joó, Ferenc, Horváth, Ibolya, Vígh, László: Colloidal metal dispersions as catalysts for selective surface hydrogenation of biomembranes. Part 2. Preparation of nanosize platinum metal catalysts and characterization in hydrogenation of water-soluble olefins and synthetic biomembrane models. *Appl. Catal. A.*, 162, 1997, 57.
- ²³ Szalontai, Balázs, Joó, Ferenc, Papp, Éva, Vígh, László: Regioselective catalytic deuteration of phospholipids – unusual mechanistic aspects of homogeneous hydrogenation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2299.
- ²⁴ Török, Zsolt, Szalontai, Balázs, Joó, Ferenc, Wistrom, Christina A., Vígh, László: Homogeneous catalytic deuteration of fatty acyl chains as a tool to detect lipid phase transitions in specific membrane domains: a Fourier transform infrared spectroscopic study. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 192, 1993, 518.

Kálmán Alajos

AZ MTA RENDES TAGJA

KRISTÁLYARCHITEKTÚRA: A SZUPERMOLEKULÁRIS SZERVEZŐDÉSEK SZÉPSÉGEI

Elhangzott: 2001. szeptember 18-án

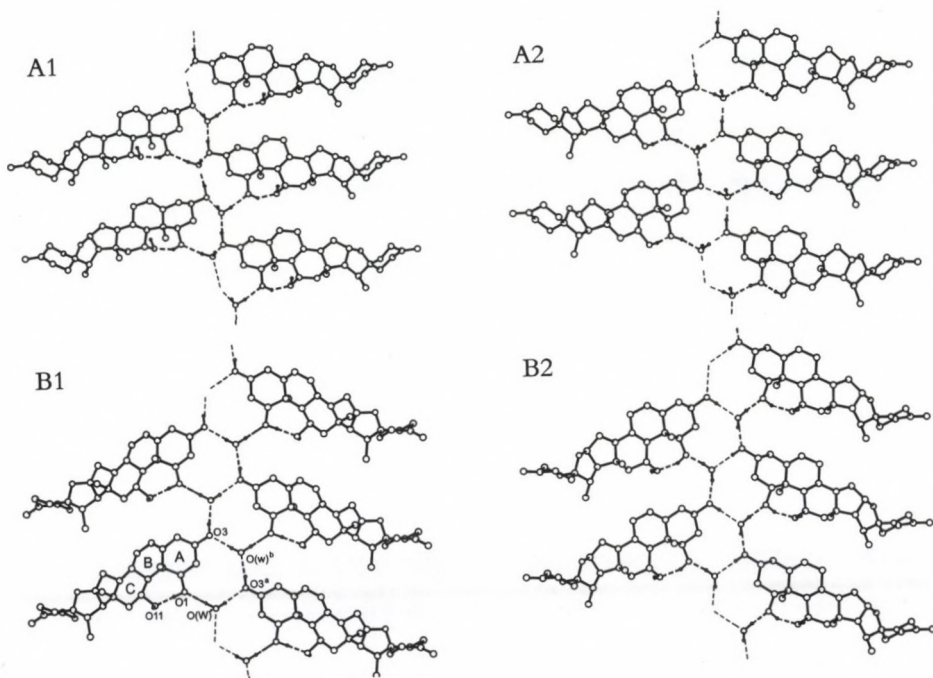
Elnök Úr, Tisztelt Osztály, Hölgyeim és Uraim!

Kristályarchitektúra? Hogy érthető legyen, vegyünk egy példát! Az 1. ábrán szteránvázas szapogeninmolekulák láthatók, amelyeket a hidrofil csoportjaik közreműködésével vízmolekulák kapcsolnak össze. Tüzetesebben vizsgálva e kristályhidrátot, kitűnik, hogy az A1 réteg önmagában nem stabil, ezért a hálózat gerincét alkotó vízmolekulák *ca.* 90° elfordulással egy második réteget hoznak létre (A2), majd párosan [1], illetve a páros végtelenszer történő ismétlődésével – mint a kora gótikus katedrálisok hatosztású boltmezőinek statikai rendszere (1. kép: Laon) – „váltott támállást” hoznak létre.

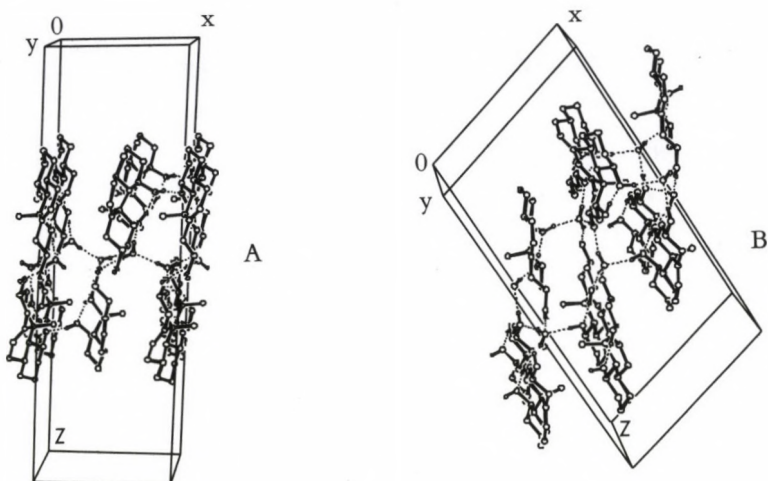
De ahogy a gótika különböző módon oldotta meg ezt a kérdést (pl. a párizsi Notre Dame esetében), szapogeninünk is élt azzal a lehetőséggel, hogy egy stabilisabb váltott támállást is létrehozson, a következő módon.

Ha a vízmolekula a másik O–H kötése körül 180°-ot fordul el, más elrendeződés jön létre (B2), ami a konformációjában alig változott A1 → B1 réteggel egypár fokkal magasabb olvadáspontú új rácsot formál. Mindkét szerkezet monoklin, a tércsoport azonosan $P2_1$ (No. 4), mégis jól láthatóan különböznek: di-, illetve polimorf párt képeznek [2] (2–3. ábra).

Konklúzió: A kristályrácsot összetartó vízmolekulák különböző mértékű elfordulása is okozhat polimorfiát. A két polimorf ugyanakkor megőrzi egy-egy síkjának (A1, B1) közel azonos térszerkezetét, amelyeket izostrukturális rétegeknek tekinthetünk.



1. ábra



2-3. ábra



1. kép
Laon

Ez a példa elég látványosan körvonalazta székfogalom tárgyát: a kristályok mint háromdimenziós szupermolekulák önszerveződésének topológiai vizsgálatát. Ebben különleges helyet foglal el két látszólag ellentétes jelenség: a fentebb példaként bemutatott polimorfia [3–5] és az izostrukturalitás [6, 7].

A izostrukturális [6] viszonyok fárasztó részletezése helyett a fogalom jobb megértéséhez inkább Lincoln és Lichfield katedrálisainak (2. és 3. kép) főhajójában felismerhető hasonlóságokban gyönyörködjenek.

Hogy székfogalom címének tartalmat adjak, olyan témát választottam, amely még laikus hallgatóimnak is segít betekintést nyerni a kristályok építkezésmódjába. Két évtizede izgató kérdés számomra: lehet-e, ha korlátozottan is, a kristályok molekuláris önszerveződését valamiféle „szabályszerűség” gyűjtemény felhasználásával értelmeznünk, esetleg újabbakat megjósolnunk? Hogy e kérdésre választ adni megkísérelhettem 2000 elején, egy olyan eseménynek kellett történnie, mely megváltoztatta nemcsak a napi kutatói tevékenységemet, de még a pihenésre, kikapcsolódásra szánt időm felhasználását is.



2. kép
Lincoln



3. kép
Lichfield

A megfigyelés (adatgyűjtés) korai szakasza

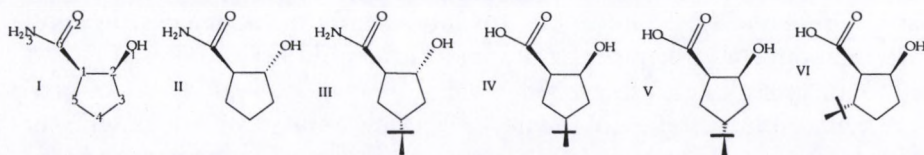
A történetek megértéséhez kíváncsi az előzmények ismerete. Tíz éve, állandó kooperáló partnerünk, Bernáth Gábor professzor kérésére, meghatároztuk az alábbi *igen egyszerű* intermedierek kristályszerkezetét. E munkák célja az izomerek, illetve sztereoizomerek helyes térszerkezetének ellenőrzése volt, ugyanis különböző tagszámú (5, 6, 7, 8) telített széngyűrűhöz *cisz*-vagy *transz*-anellációval kapcsolódó heterogyűrűk szintézisében nyertek felhasználást. Maguknak a molekulaszervezeteknek az információtartalma már 10 éve is alacsony volt, így publikálásukra fontosabb témák mellett nem fordítottunk időt (1. táblázat).

2000 elején Bernáth professzor a „publicare necesse est” elvre hivatkozva kezdeményezte, hogy az inkurenciában maradt „tudományos árut” dobjuk csak piacra! No, de hol és hogyan? A szintézisekre vonatkozó információkat publikálták, az intramolekuláris geometria adathalmazai (atomtávolságok, kötés és torziós szögek) pedig már semmi újat sem mondanak. Például a *flexibilis* ciklopentán gyűrű *pszeudorotáció*jából eredő konformációkülönbségek is a megszokott formákat és nagyságot mutatták.

Így minden lelkesedéstől mentesen néztem a kis molekulákat, amelyeket – a helyzetet súlyosbítandó – ötletszerűen választottak ki, ezért a közöttük fennálló strukturális hierarchia megtalálása sem volt egyszerű! Maradt a gyötrő kérdés: hogyan értékesítsük a publikációs szempontból tekintélyes kísérleti anyagot és az azokból nyert molekulageometriai paramétereket? Persze ha valahol befogadják a 10 éve mért adatokat, mert ezen idő alatt a röntgendiffrakciós adatgyűjtés követelményei igen megszigorodtak.

Az adatlisták kiutat kereső rakosgatása közben akadt meg a szemem a hidrogénhidakat összefoglaló táblázaton. Egybevetve azt a hat molekulaszervezettel, feltűnt, hogy a közös 2-OH csoport, függetlenül a *cisz*-és *transz*-izomériától és a másik funkciós csoporttól, annak karboxil oxigénjével minden esetben azonos intermolekuláris hidrogénhidat formál. Kialakulása egyaránt független a *terc*-butil szubsztituens jelenlététől, illetve helyétől. Ezen túlmenően a hat ötletszerűen kiválasztott racém kristályban nincs intramolekuláris hidrogénhíd, s mindegyik aszimmetrikus egységében csak egy molekula van. Kitért, hogy az uralkodó OH...OC hidrogénhíd szimmetriája hol transzláció, hol csavartengely, hol pedig csúszósík. Ezt kiegészíti a másik hidrogénhíd, amely a karbonsavaknál (IV, V, VI) a COOH-csoport OH-ját donorként rendeli egy másik molekula hidroxilcsoportjához. A karboxamidoknál (I, II, III) ezt a funkciót az NH₂-csoport

1. táblázat



HB 1	IV	V	VI
O1-H1(xyz)...O2	$-1+x, 1+y, z$	$x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$	$-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
D...A (Å)	2,786(2)	2,855(2)	2,738(2)
D...H (Å)	1,97	2,04	1,73
D-H....A(°)	170,2	170,8	163,7
Szimmetria	transzláció	csúszósík	csúszósík
HB 2			
O3-H(xyz).....O1	$2-x, 1-y, 1-z$	$1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	$-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$
D...A (Å)	2,664(2)	2,686(2)	2,702(29)
D...H (Å)	1,85	1,88	1,89
D-H....A(°)	169,5	166,3	171,2
Szimmetria	szimmetriaközpont	csavartengely	csúszósík

HB 1	III	I	II
O1-H1(xyz)...O2	$2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	$x, -\frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$	$-x, -y, \frac{1}{2}+z$
D...A (Å)	2,719(3)	2,859(1)	2,751(2)
D...H (Å)	1,90	2,07	1,93
D-H....A(°)	176,4	162,2	173,3
Szimmetria	csavartengely	csúszósík	csavartengely
HB 2			
N3-H3c(xyz)...O1	$2-x, -y, 1-z$	$-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	$\frac{1}{2}-x, y, -\frac{1}{2}+z$
D...A (Å)	2,913(3)	3,030(1)	2,964(2)
D...H (Å)	2,08	2,17	2,11
D-H....A(°)	162,1	172,7	169,7
Szimmetria	szimmetriaközpont	csavartengely	csúszósík
HB 3			
N3-H3d(xyz)...O2	$2-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	$x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$	$\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z$
D...A (Å)	2,964(3)	3,102(1)	2,951(2)
D...H (Å)	2,14	2,28	2,10
D-H....A(°)	160,5	160,3	169,3
Szimmetria	csavartengely	csúszósík	csúszósík

egyik hidrogénje látja el. Ezeknél a vegyületeknél a harmadik hidrogénhidat a fennmaradó NH kötés egy további szimmetriaekvivalens molekula karbonilcsoportjával képezi. Ez utóbbi hidrogénhid harmonikusan együttműködik a másik kettő szerveződésével.

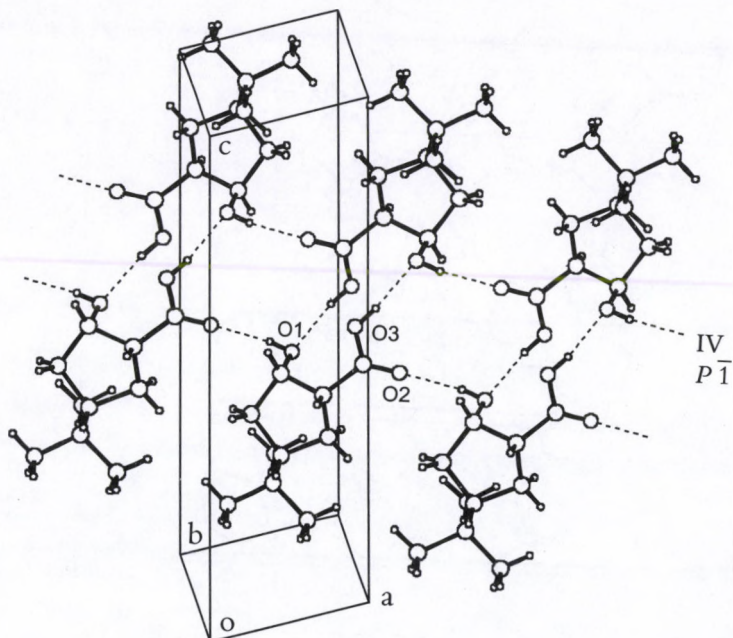
A két *terc*-butil csoporttól mentes származék tömegében a legkisebb, értelemszerűen ők kapták az I és II számot. Mivel II-ből egy *terc*-butil csoport hozzáadásával jutottunk el a másik *transz* származékhoz, ez utóbbi kapta a III-as számot, s mivel III-mal a legközelebbi kapcsolatot az „all cis”-karbon-sav mutatta, a IV-es számot ez kapta. Ennek diasztereomerje kapta az V-ös számot, s végül ezek szubsztitúciós izomerje a VI-os számmal zárja a sort.

Az így megoldott „önkényes” sorba állítás után a szupramolekuláris kapcsolatok feltárását az „all cis” izomériát mutató IV származékkal kezdtük, ugyanis ez mutatja a racémek esetében lehetséges legegyszerűbb kristálytani szimmetriát. A triklin elemi cella transláció mellett csak inverziós centrumokat tartalmaz. Ha megtekintjük ezt a molekulahálózatot (a vékony vonal a triklin elemi cellát jelöli), nem nehéz felismerni, hogy a molekularács felépítésének ideális esete. Felül, balról jobbra milliós nagyságú molekulasor halad (4. ábra).

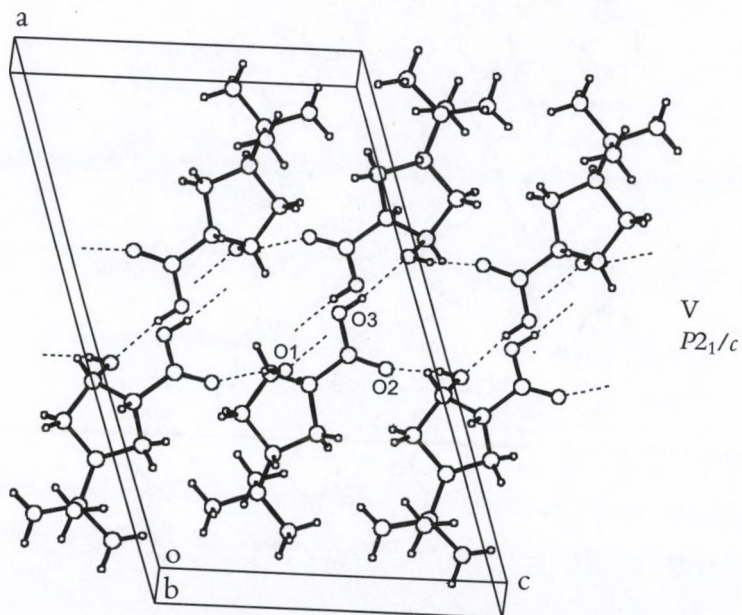
A molekulák között az OH...O=C hidrogénhidak létesítenek kapcsolatot. Lenn jobbról balra az enantiomerek (tükörképi molekulák) sora halad ellentétes irányba. A két homokirális lánc között az OH...OH hidrogénhidak dimer gyűrűket zárnak. Ezután, mint egy vasúti váltó karjának átfordításával, a C4 atomon változtassuk meg a *terc*-butil csoport helyét. A kapott diasztereomer molekulák is fenntartják a láncokat, de már nem a transláció, hanem annak tükrözéssel kombinált formája, az ún. *csúszósík* képezi őket, következésképpen heterokirálisak (5. ábra).

A két antiparallel lánc között a találkozások lesznek homokirálisak, amelyek a vetítés síkjára merőleges spirálokba szerveződnek. A két szerkezet közös eleme a szimmetriacentrum körül szerveződő, négy molekulából álló „szinton”: az $R_4^4(12)$ gráffal [10] leírható tetramer. Az új szerkezet a Cambridge Kristallográfiai Adatbankban (CSD) a 230 tércsoport között leggyakoribb (~35%) $P2_1/c$ (No. 14) tércsoporttal épül fel. E tércsoport kitüntetett voltát aláhúzza, hogy a *terc*-butilcsoport-mentes karboxamid származék (I) is ebben a tércsoportban kristályosodik. Az elemi cellák megfelelő elforgatásával felismertem [9], hogy 35,2% térfogat különbség ellenére a két szerkezet (I év V) izo-, pontosabban homostrukturális¹ [6, 7]. A jelentős térfogat- és

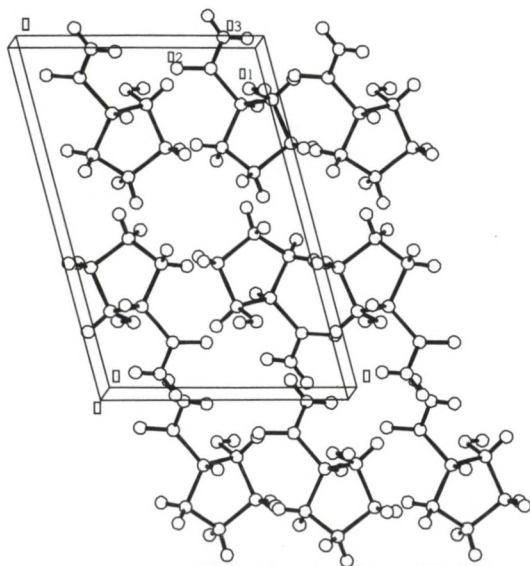
¹ 2005-ben mint a morfofotrópia egyik sajátos esetét idéztem [*25]



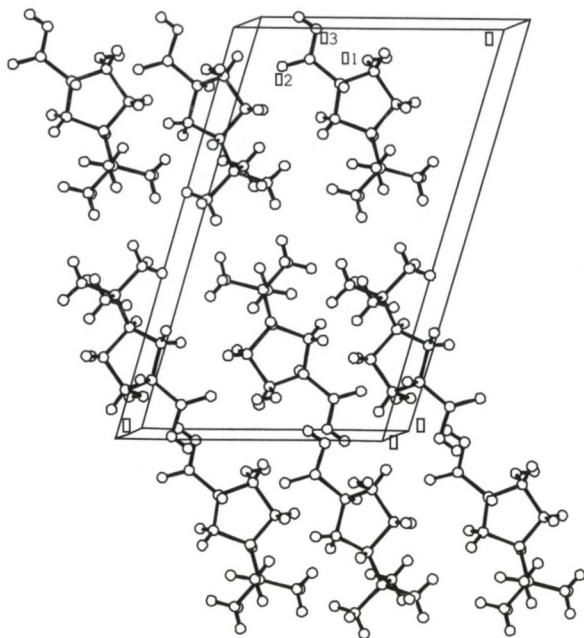
4. ábra



5. ábra



I

 $P2_1/c$ 

V

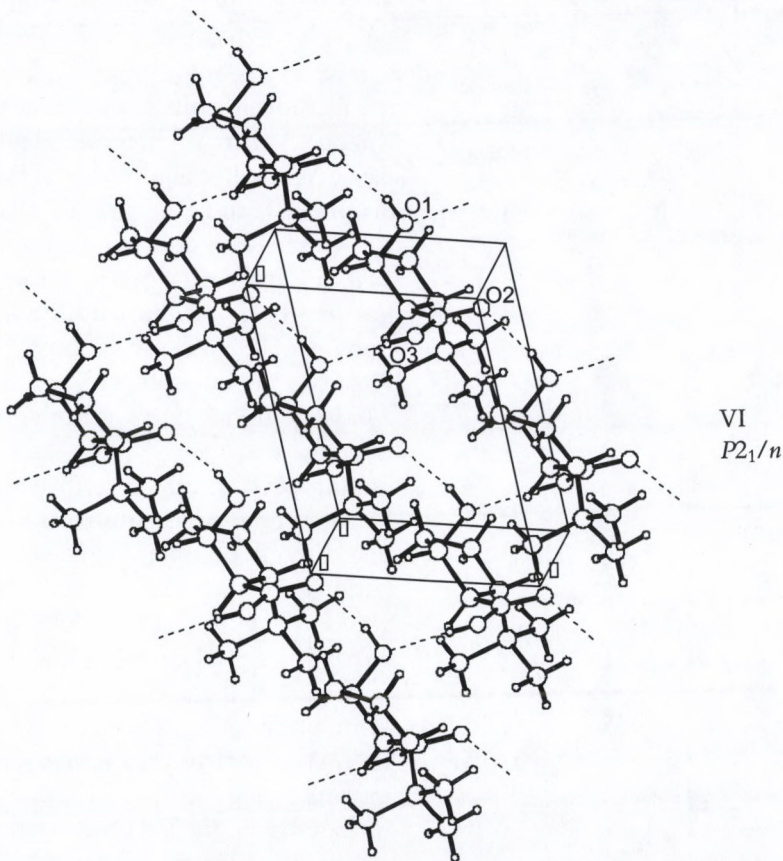
6. ábra

alakkülönbség ellenére tapasztalt izostrukturalitás (6. ábra) a klasszikus kristálytanban bevezetett izomorfia definíciójával [10] már nem értelmezhető!

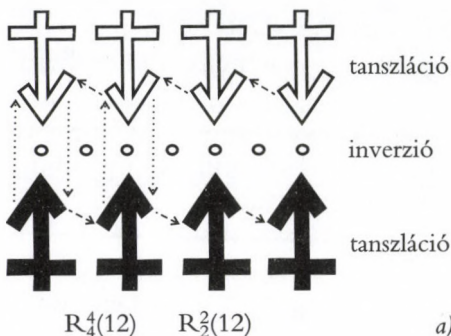
Az eddig tárgyalt három kristályszerkezet közös jellemzője az $R_4^4(12)$ tetramer, melyben a négy hidrogénhíd körüljárási iránya azonos, azaz Jeffrey és Saenger [11] szerint homodróm. Az I-es származék harmadik hidrogénhídja – elemzésünk szerint – az elsőt építő csúszósík mentén, de elkülönítve halad, így stabilizálja az V szerkezettel megegyező szoros illeszkedést.

De lépünk tovább. A *tert*-butil csoport $C4 \rightarrow C5$ vándorlásával nyert izomer térszerkezete (VI) már elég bonyolult ahhoz, hogy a 7. ábráról valamit is könnyen felismerhessünk.

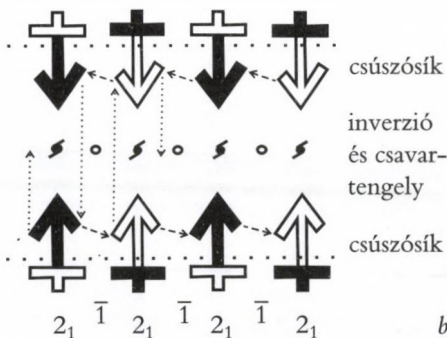
Megértéshez igen alkalmasnak bizonyult a IV és V szerkezetek összehasonlításához kidolgozott grafikus módszerünk [12]. Az enantiomereket a fe-



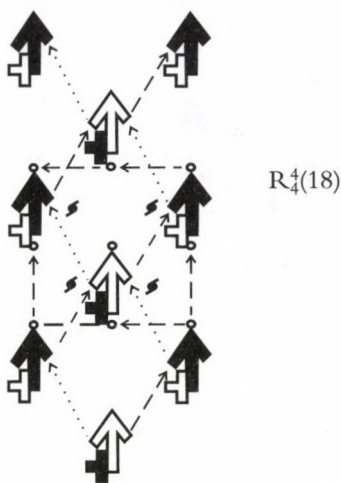
7. ábra



a)



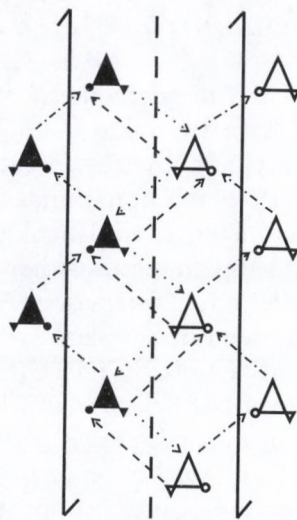
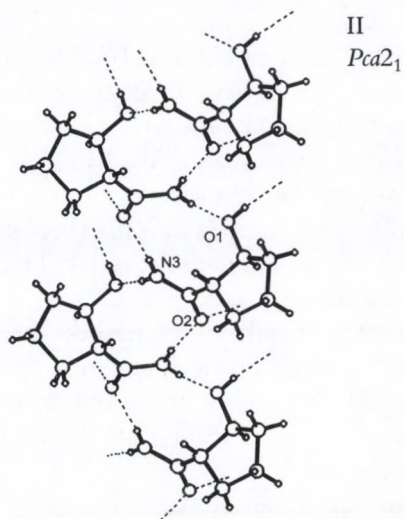
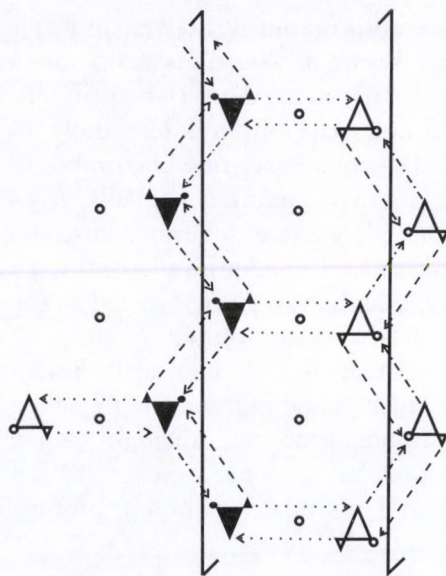
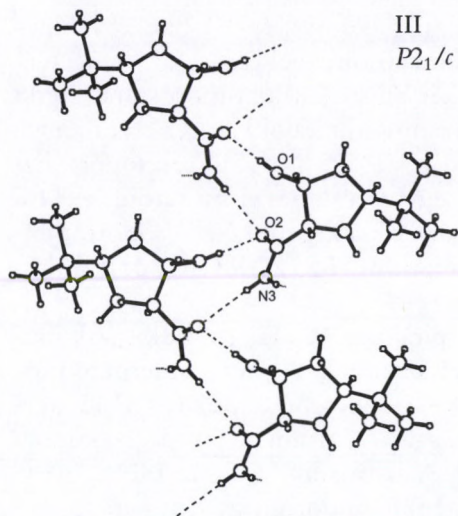
b)



c)

8a, 8b és 8c ábra

kete és fehér szín különbözteti meg. A kereszt helyzete szerint jelzi a terc-butil csoportot, míg az aszimmetrikus nyílfej a donor- és az akceptorcsoportokat jelenti. A 8a és 8b ábrák megvilágítják a IV és V szerkezetek rokonságát, jelezve a szimmetriaműveleteket és azok helyét is. Hasonló módon a 8c ábra érthetően mutatja be VI rácsszerveződését. Az önkényesen négyzetbe foglalt fehér enantiomert (fekete terc-butil csoporttal) négy fekete, tükörképi molekula keretezi. Közöttük egyik átlóban az egyik, míg a másik átlóban a másik hidrogénhíd létesít molekulaláncot. A láncok heterokirálisak és párhuzamosak. Ezt az elrendezést egy diagonális csúszósík (n) alakítja ki. Két fekete és két fehér enantiomer által bezárt gyűrű ismét tetramert alkot, melyben 18 gyűrűatomra 4 donor- és 4 akceptorcsoport esik. Azonban ebben az $R_4^4(18)$ gyűrűben a hidrogénhidak iránya páronként ellentétes. Az ilyen, Jeffrey és Saenger szerint [11] antidróm gyűrűben jelentős dipólusmomentum indukálódik. Ennek kompenzálására minden antidrómréteget alul és felül „szendvicsként” egy-egy, alsó és felső inverziós centrum által hozzárendelt antidrómréteg fogja közbe. Ezt a belső kompenzációt a mért elemi cella ortogonális tengelye jelzi, hossza ugyanis megduplázódik. Az eredő tércsoport pedig P_n (No. 7) helyett ismét a centroszimmetrikus $P2_1/n$ (No. 14).



csúszósík

9a és 9b ábra

10a és 10b ábra

A fennmaradó II és III szerkezet (9a és b ábra) képviseli a *transz*-izomereket. A primer hidrogénhíd mindkettőben homokirális molekulaspirálokat épít fel, amelyek III-ban antiparallel viszonyban vannak. Ezzel szemben II

tert-butil mentes kristályjaiban a spirálok parallel futnak. III-ban az antiparallel rend automatikusan szimmetriacentrumokat generál, s az eredő tér-csoport ismét $P2_1/c$, II-ben viszont a két ellentétes kiralitású spirál eredő szimmetriája csúszósík lesz, mely párhuzamos a spirálokkal. Az eredmény a $P2_1/c$ -nél 50-szer ritkább rombos és poláros $Pca2_1$ (No. 29) tércsoport. Ezt a viszonyt a grafikus ábrázolás további egyszerűsítésével mutatom be (10. ábra). A fekete és fehér háromszögek már csak a két funkciós csoportot jelzik. A kis kör a karbonilcsoport, a kicsi háromszög az NH_2 -csoport, míg a nagy háromszög csúcsa az OH-csoport.

III-ban a homokirális és antiparallel spirálokat $R_2^2(12)$ gyűrűk kötik össze, amelyek a IV-ben talált dimerekkel azonosak. A jól felismerhető molekulahexamerekkel nem foglalkozunk. Érdekesebb a poláros $Pca2_1$ tércsoport hidrogénhídjainak szekvenciája. A primer és a szekunder hidrogénhíd homodróm gyűrűt alkot. A harmadik, azaz az $NH...O=C$ hidrogénhíddal viszont a primer hidrogénhíd antidróm gyűrűt képez.

Foglaljuk össze eddigi megfigyeléseinket:

IV és V diasztereomerek között az összekötő kapocs a közös $R_4^4(12)$ tetramer.

Ez a lecsontított I molekula kristályszerkezetében is megmarad, olyanira, hogy I és V kristályrácsa homostrukturalitást mutat.

IV-ben a homokirális láncok antiparallel helyzetűek, míg I és V esetében heterokirális láncok szerveződnek antiparallel rendbe.

VI aszimmetrikus helyzetű szubsztituensével a heterokirális láncok parallel rendjét képviseli. Az antidróm $R_4^4(18)$ tetramer gerjesztette dipólusmomentumot viszont az antiparallel rétegek oltják ki.

II a poláros $Pca2_1$ tércsoportban kristályosodik. A csúszósík mentén ugyancsak felismerhető $R_4^3(18)$ tetramer részben homodróm, részben antidróm karakterű [11]. Várható, hogy újabb esetekben, amennyiben az antidróm karakter erősebb a homodrómnál, akkor a gerjesztett dipólusmomentumot ismét antiparallel rétegek kompenzálják.

Racém kristályainkban mind a homo-, mind a heterokirális láncok parallel és antiparallel elrendeződésével is találkoztunk [12]. Ezek a következő rövidítésekkel írhatók le.

hoa	hea
hop	hep

ezek képviselte
a szerkezetekben

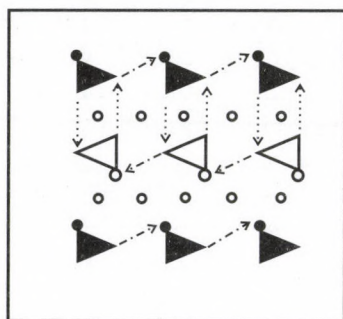
2:III	I, V
1:IV	
II	VI

I és V morfortrópia mellett homostrukturális, tehát csak egy mintát képviselnek. III és IV esetében a homokirális lánc transláció, illetve csavartengely eredménye, tehát célszerűen a *hoa2* és *hoa1* jelöléssel megkülönböztetendők. Mindezeket az egyszerűsített grafikus ábrázolás alkalmazásával foglaltuk rendszerbe. A III és IV kristályszerkezetek szerint megkülönböztethető *hoa2* és *hoa1* minta szinte azonnal sugallta V (és I) *hea* jelzésű mintájának alternatíváját, azaz átrendezését. Szinte magától értetődő, hogy az antiparallel heterokirális láncok nemcsak fázisban (fekete a feketeivel), de félperiódusú eltolódással (fekete a fehérrel) is találkozhatnak. Ez az illeszkedés visszaállítja a IV-ben megismert $R_2^2(12)$ dimert, azonban egyben végtelen, dupla spirálba oldja fel az $R_4^4(12)$ tetramert. A dupla spirál viszont topológiai kedvezőtlen. Lehetséges megoldás a $P2_1/c$ (No. 14) tércsoport csavartengelyeinek 2-fogású tengelyekkel (digírekkel) való helyettesítése, de a CSD szerint a $P2/c$ (No. 13) tércsoport, összhangban Zorkijnak [13] az optimális szoros illeszkedésre vonatkozó szabályaival, igen kedvezőtlen. Ezt támasztják alá korábbi vizsgálataink is [14]. Az $R_4^4(12)$ szinten helyreállításának lehetséges módja az No. 13 és 14 tércsoportok kombinációjából előállítható lapcentrált $C2/c$ (No. 15) tércsoport bevezetése. Ez a $2_1 \rightarrow 2$ operátorcserét csak részben igényli. Ezzel a kompromisszummal egy új, *hea2* jelzésű szoros illeszkedésmintát posztuláltunk.

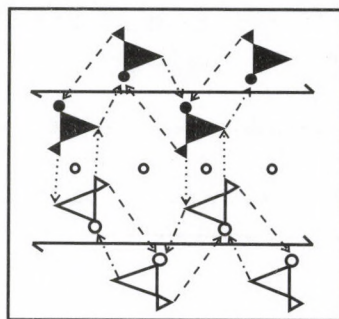
A hat kristályszerkezetben azonosított öt kanonikus forma és a belőlük dedukált 6. sugallta, hogy a racém kristályokban megvalósítható további szoros illeszkedésformákat próbáljunk megjósolni [12]. Először a 11. ábra két üres mezőjét próbáltuk felderíteni. Újabb minták levezetése azonban számos topológiai kérdés tisztázása ellenére sem volt könnyű. Egy tetszetős minta felállításával hétre növeltük a modellek számát. Ez és egy további próbálkozás is, bár ígéretesnek látszott, nem bizonyult önálló modellnek. Ebből következett, hogy a korai tényfeltáró munka (első fázis) után, a feltehetően még hiányzó (önálló) minták feltárására megbízhatóbb módszert kellett találnunk.²

Topológiai modellezéseinkkel párhuzamosan, Bernáth Gábor, felismerve az első hat szerkezetből levezetett kanonikus formák jelentőségét, homológ 2-hidrox ciklohexán, cikloheptán és ciklooktán-1-karbonsavak, illetve karboxamidok előállításával és többségük sikeres kristályosításával lehetővé tette a vizsgálatok folytatását, azaz további krisztallográfiai összefüggések megkeresését. Az új eredmények igen meglepőek voltak, de kiértékelés után a vártnál jobban igazolták az addigi eredményeinket, többek

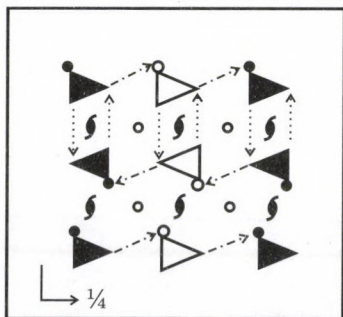
² Előadásom megtartása óta eltelt időszakban kitűnt, hogy *hop1* lényegében azonos a *hep1* modellel, míg *hep2* nem volt igazolható.



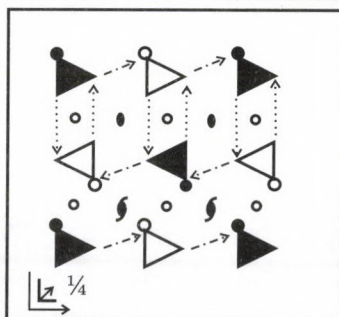
IV
hoa1
 $P\bar{1}$



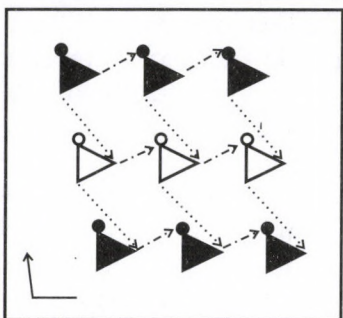
III
hoa2
 $P2_1/c$



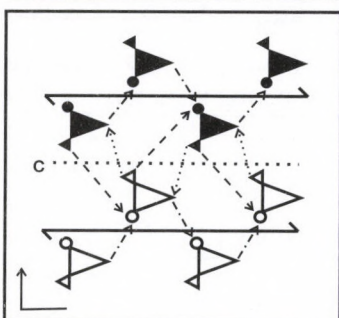
I, V
hea1
 $P2_1/c$



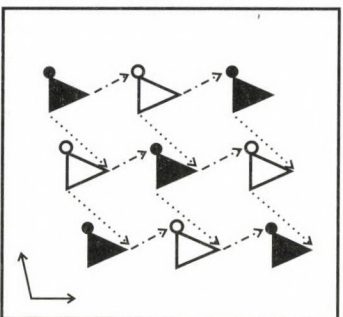
$P2_1/c$
 $P2/c$
hea2
 $C2/c$
(?)



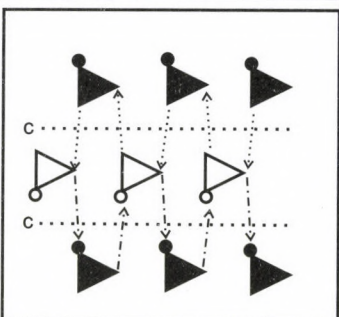
hop1
 Pc
(?)



II
hop2
 $Pca2_1$



VI
hep1
 $P2_1/n$

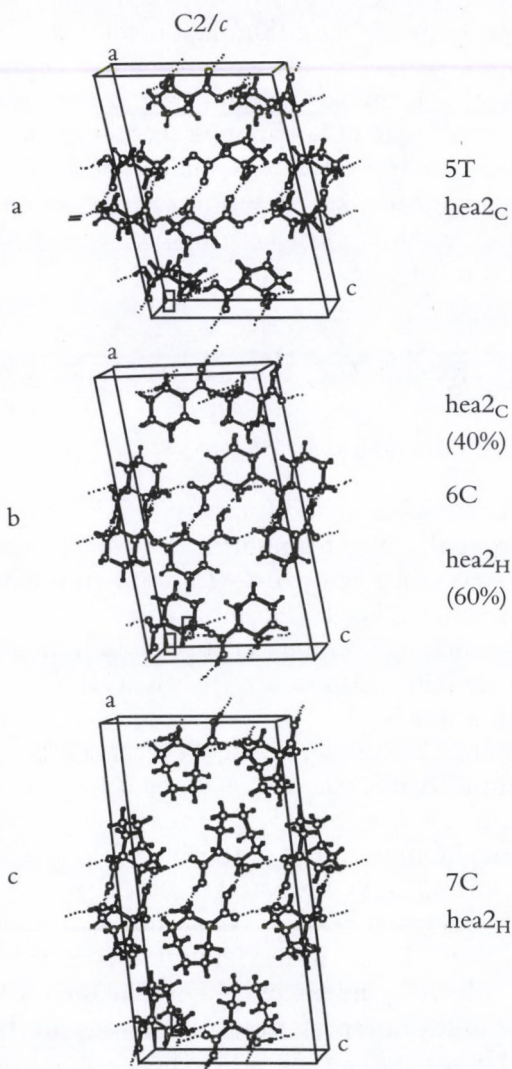


hep2
 Pc
(?)

11. ábra

között azon sejtésünket, hogy a „primer” $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$ hidrogénhíd is kell, hogy $\text{R}_2^2(12)$ dimert képezzen.

Ajándékként hullott ölünkbe a *cisz*-2-hidroxiciklohexán és cikloheptán-1-karbonsav – (továbbiakban 6C és 7C) – egyik diffraktométerünk több hónapos kiesése miatt csak korlátozott reflexió szám kimérésével



12. ábra

megoldott, de éppen a megjósolt hea2 modell által megkívánt $C2/c$ tércsoportnak megfelelő szerkezete, amelyek még izostrukturalitást is mutattak.

Ezt követően a korábbi kristályosítással szemben ellenállást mutató, az előző sorozat egyik alpmolekuláját a *transz*-2-hidroxikiklopentán-1-karbonsavat (továbbiakban 5T) is sikerült kristályosítani. Meglepetésünkre 6C és 7C kristályszerkezetével ez is izostrukturalitást mutatott. Eltérés csupán abban mutatkozott, hogy 5T monoklin lapon centrált rácsában az $R_2^2(12)$ dimert, várákosunknak megfelelően, végre a primer hidrogénhid (továbbiakban HB1) alkotja. A diffraktométerek szervize után, az újramért adatokból kitűnt, hogy 6C csak 60%-ban egyezik a 7C-ben észlelt hidrogénhid-szerveződéssel, 40%-ban 5T-hez hasonlóan az $R_2^2(12)$ dimert itt is a HB1 hidrogénhidak formálják. Ez természetesen semmit sem változtat azon, hogy a három kristályszerkezet páronként az izostrukturalitás különböző mértékét [15] mutatja.

A szoros illeszkedés további kanonikus formáinak levezetése

Mindezek alapján munkánk második fázisa a két karakterében különböző HB1 és HB2 hidrogénhid által felépített három lánc – meander (M), spirál (H) és szalag (T) –, továbbá egy gyűrű- (R) motívum lehetséges, a kristályok racém karakterének megfelelő kombinációinak képzése volt. A helyes kombinációk felírásánál figyelembe kellett vennünk, hogy a HB1 és HB2 képezte motívumpár lehet párhuzamos (\parallel) és merőleges (\perp). Ennek alapján jutottunk a 2. táblázathoz.

Az enantiomer (reszolvált) szerkezeteket kizárva, 15 független kanonikus formát nyertünk. A táblázat szerkesztésénél figyelembe vettük, hogy gyűrű képződésénél a hidrogénhid akceptor csoportja vagy OH, vagy pedig OC. Ezt a megkülönböztetést a továbbiakban is alkalmaztuk, így a hea és hoa főcsoportokban bevezetett 1, illetve 2 jelzésű alcsoportok indexeként jelöltük: OH = index_H, OC = index_C. A hea1 alcsoportnál, dimer nem lévén, a spirálokat különböztetjük meg az OC, illetve OH akceptorra utaló _C, illetve _H indexszel. Hasonlóképpen a homokirális láncoknál a _C vagy _H index ugyanezt, azaz a HB1 vagy a HB2 hidrogénhidat jelöli. A könnyebb áttekinthetőség érdekében a 2. táblázatot a párhuzamos (\parallel) és a merőleges (\perp) motívumok szerint felbontottuk. A kétféle \parallel és \perp párosítás, valamint az OH és OC dimerek (spirálok) szerinti besorolás

2. táblázat

HB 1	HB 2	Orientáció ? Térce csoport	Szerkezet	Minta
<i>T</i>	<i>R</i>	$P\bar{1}$	IV	hoa1 _H
<i>R</i>	<i>T</i>	$P\bar{1}$		(hoa1 _C)
<i>T</i>	<i>M</i>	(<i>Pc</i>), $P2_1/c$		(hop1 _C)
<i>M</i>	<i>T</i>	(<i>Pc</i>), $P2_1/c$		(hop1 _H)
<i>M</i> (II)	<i>H</i>	$Pca2_1$		(hop2 _H)
<i>H</i>	<i>M</i> (II)	$Pca2_1$	II	hop2 _C
		$Pbca$	7T*	
⊗ <i>M</i> (⊥)	<i>H</i>	$Pna2_1$		(hop3 _H)
⊗ <i>H</i>	<i>M</i> (II)	$Pna2_1$		(hop3 _C)
<i>M</i>	<i>R</i>	$C2/c$	7C, [6C]	hea2 _H
<i>R</i>	<i>M</i>	$C2/c$	5T, [6C]	hea2 _C
<i>M</i>	<i>M</i>	<i>Pc</i>		(hep2)
		Orientáció ⊥		
<i>H</i>	<i>R</i>	$P2_1/c$	III	hoa2 _H
<i>R</i>	<i>H</i>	$P2_1/c$	6T, 6T*, 8C	hoa2 _C
<i>M</i> (II)	<i>H</i>	$P2_1/c$	I, V	hea1 _H
<i>H</i>	<i>M</i> (II)	$P2_1/c$		(hea1 _C)
<i>M</i>	<i>M</i>	(<i>Pn</i>), $P2_1/n$	VI	hep1
<i>R</i>	<i>R</i>	$P\bar{1}$	8T	he-rings

rendre összeegyeztethetőnek bizonyult az első fázisban alkalmazott osztályozással (11. ábra).

A 2. táblázat utolsó kombinációja $R\perp R$ ($R\parallel R$ önállóan nem értelmezhető) első közelítésben kilóg a sorból. Létezésének ugyancsak váratlanul gyors kísérleti bizonyítása azonban új lehetőséget nyitott a bifunkciós, következőképpen királis cikloalkánok (pentán, hexán, heptán, oktán) kristályba szerveződésének megértéséhez és a kanonikus illeszkedési formák rendkívül vizuális indukálásához. Időközben ugyanis jó minőségű röntgenadatokat gyűjtöttünk a sikeresen előállított és kristályosított *transz*-2-hidroxiciklohexán-1-karbonsavról (továbbiakban 6T), valamint a *cisz*-és *transz*-2-hidroxiciklooctán-1-karbonsavakról (továbbiakban 8C és 8T) is. A 6T és a 8C kristályai a 2. táblázat $hoa2_C$ modelljének megfelelően a $P2_1/c$ térce csoportban kristályosodtak, és az izostrukturalitás laza (relaxált)

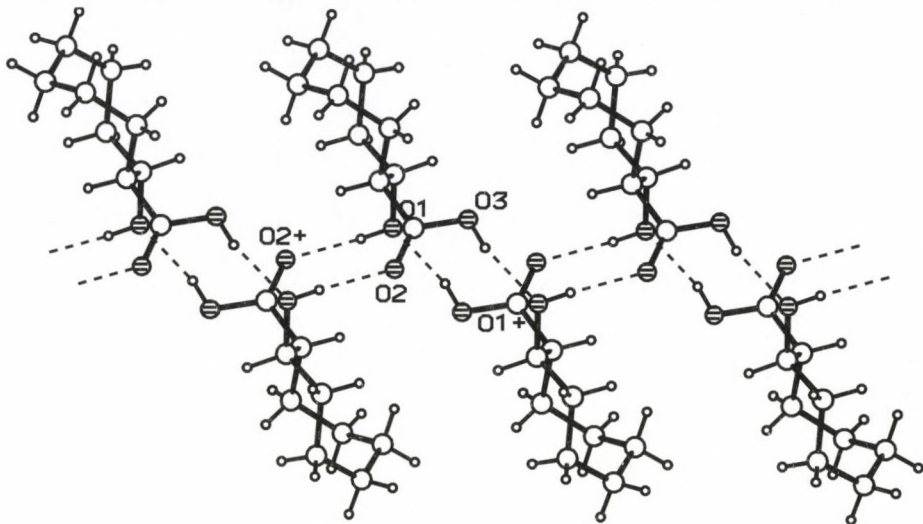
formáját mutatják. A rácsot összetartó dimer mindkét esetben az első sorozatból (I-VI) hiányzó OC típusú.

A már felismert és újabb kanonikus formák indukciója

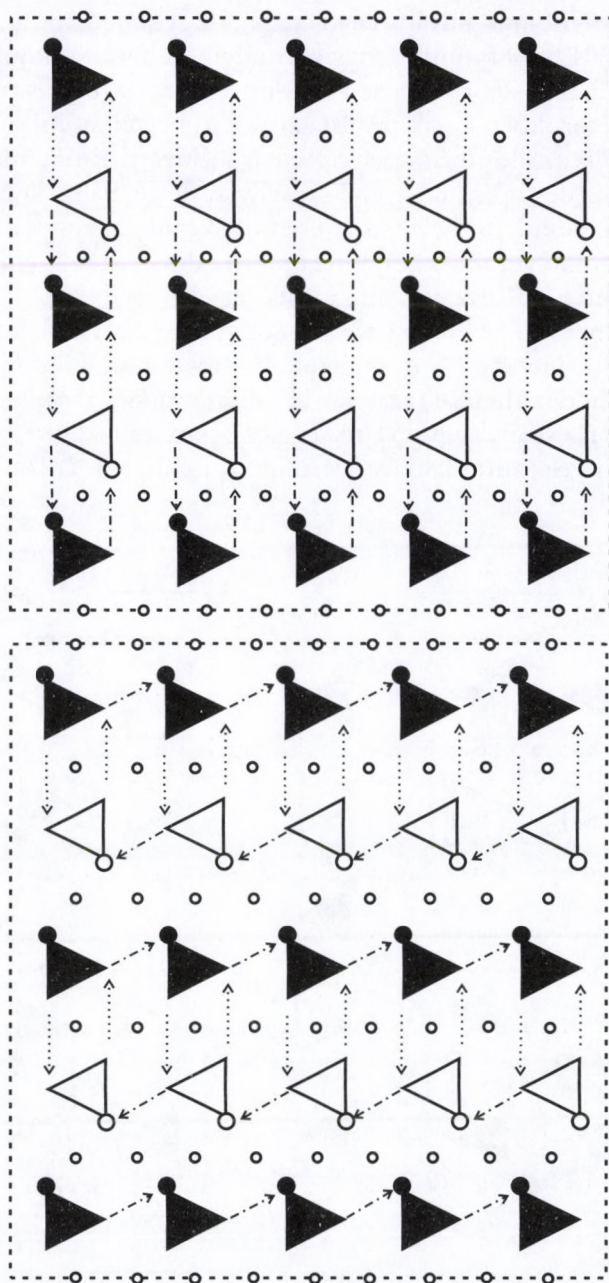
A vizsgálat igazi fordulóját a 2. táblázat utolsó $R\perp R$ kombinációjának demonstrálásával 8C diasztereomerje, 8T hozta. A legegyszerűbb szoros illeszkedés modelljét (triklin, tércsoport $P\bar{1}$) mutató 8T a váltakozva összekapcsolódó OC és OH dimerek végtelen láncának háromdimenziós ismétlődése, aminek 1D-sorát mint egy laterális asszociátumot a 13. ábra mutatja be.

A két merőleges, egyaránt $R_2^2(12)$ dimer lineáris társulása és ezek 2D-hálózata (14. ábra) szinte kínálja azt a kérdésfeltevést, hogy mi történik, ha ebben a hálózatban az egyik hidrogénhidat a lineáris ismétlődésekből laterális társulásokká rendezzük át. Aki követni tudja topológiai kalandozásait, felismeri, hogy ezzel az átrendezéssel a $T\perp R$, kombinációhoz, azaz az első sorozat IV kristályszerkezete által képviselt *hoa1* mintához jutunk.

Mindezek alapján OH és OC dimerjeinket páronként minden lehetséges elrendezésben helyezzük egymás mellé vagy elé. Jelölje a 8T folytonos



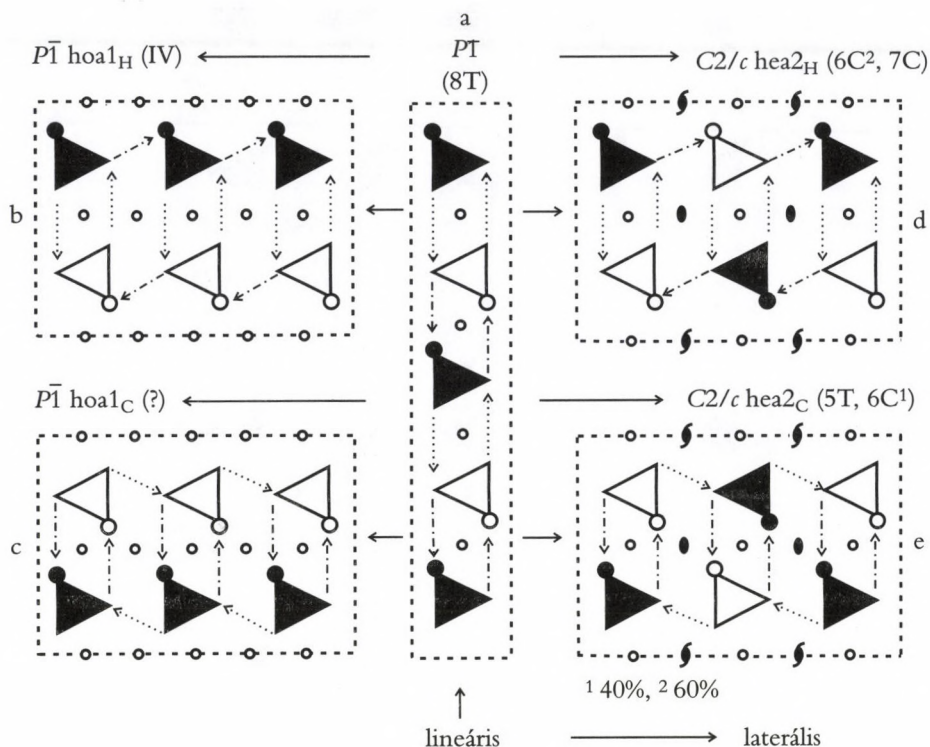
13. ábra



14. ábra

OC és OH dimerjeinek lineáris társulását egy egydimenziós grafikus ábrázolás (15a ábra). Ebből kitűnik, hogy bármelyik dimer, mondjuk, OC, önmagával való lineáris kapcsolata az OH dimert zárja közbe és megfordítva. Így a végtelen sorokban egyik prioritásáról sem beszélhetünk. Folyadékfázisban bármelyikük dominanciája esetén is a lineáris ismétlődés, elérve a kristálygöcképződés fokát, csak a 8T kristályszerkezete által képviselt $R\perp R$ típusú szupramolekuláris illeszkedést eredményezheti.

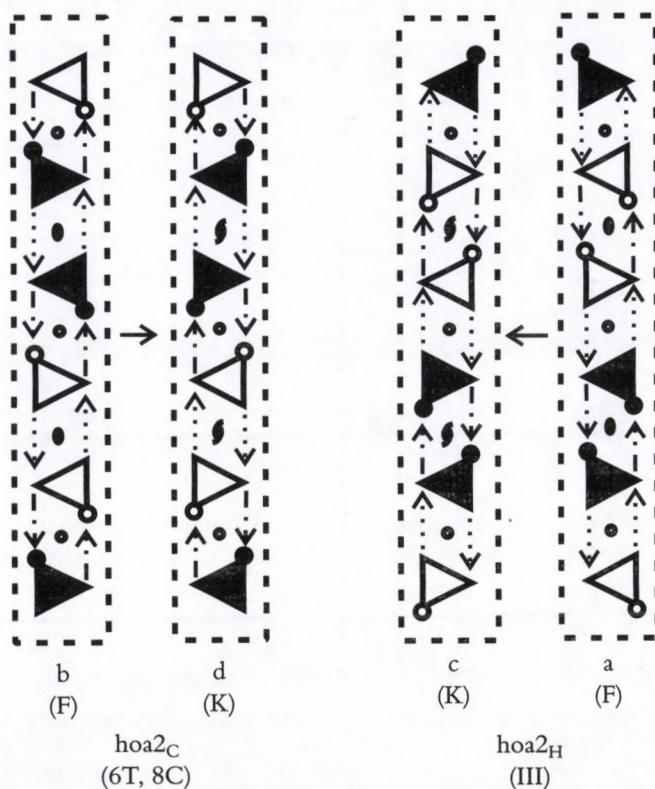
Ezt követően helyezzük az OH, illetve OC dimereket egymás elé, illetve mögé. Amint a 15b és c ábrából kitűnik, az első esetben a IV szerkezetet leíró $hoa1_H$, a második esetben pedig az eddig még nem észlelt $hoa1_C$ mintát nyerjük. Ha ugyanezen dimerjeink homo-homo, azaz fej-fej csatlakozás helyett hetero-hetero, azaz fej-láb illeszkedéssel társulnak, eredményül az első fázisban nagy óvatossággal bevezetett digír szimmetriájú $R_4^4(12)$ tetramerek automatikus kialakulása mellett a $C2/c$ tércsoportú



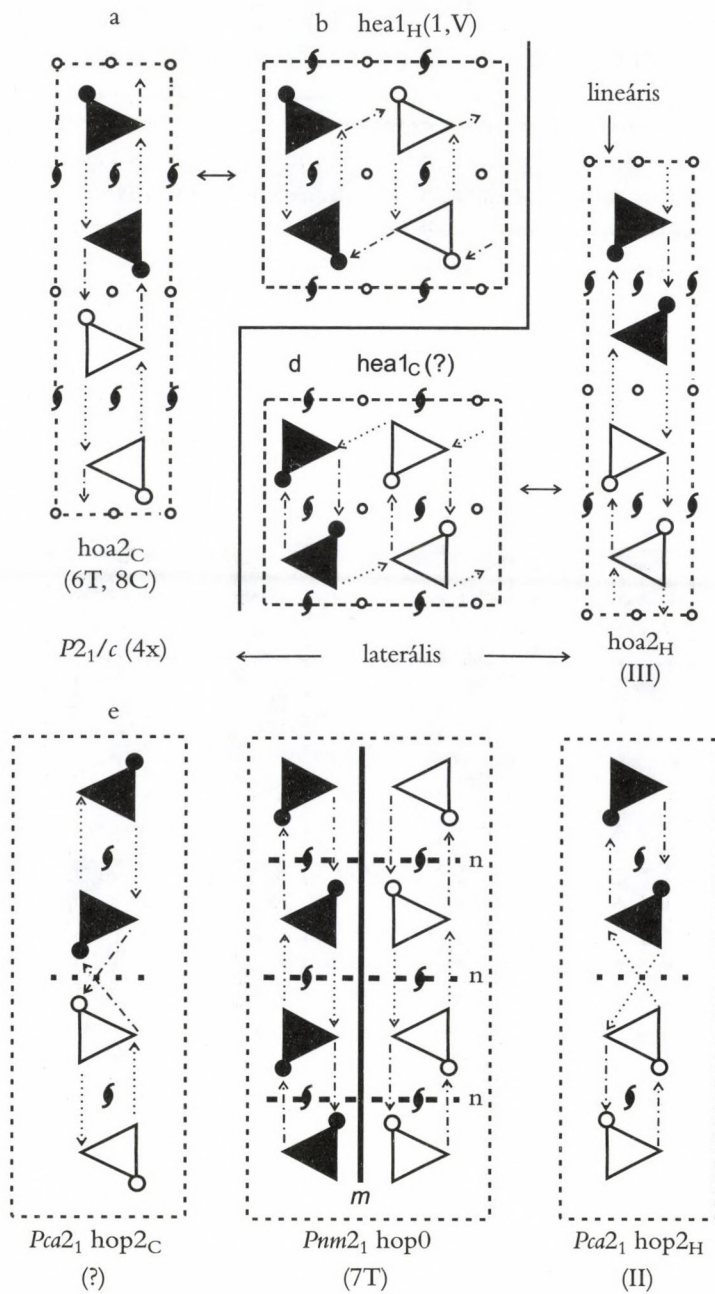
15. ábra

hea2 mintákhoz jutunk. Attól függően, hogy az inverz kapcsolódás az OH vagy az OC dimerekből indul el a dimer főtengelyére merőleges irányba, az 7C kristály által reprezentált hea2_H (15d ábra) vagy a 5T molekulákból felépülő hea2_C típusú (15e ábra) szerkezethez jutunk. Mint már említettem a szerkezeti modell végső finomításából kiderült, hogy 6C esetén 60%-ban a 7C-vel azonos módon, azaz az OH dimerekből épül a lánc, 40%-ban pedig az 5T szerkezetet felépítő OC dimerekkel analóg módon formálódik. Ez arra enged következtetni, hogy 6C oldatában az OH és OC dimerek közel egyensúlyban vannak.

Folytassuk most a dimerekre épített modell indukcióját úgy, hogy a C2/c tércsoportú hea2_C minta második és harmadik elemét lineárisan (azaz libasorban) az első fölé csúsztatjuk (16. ábra). Így a három heterokirális dimert két homokirális „digír” szimmetriájú dimer kapcsolja össze. Ennek



16. ábra



17. ábra

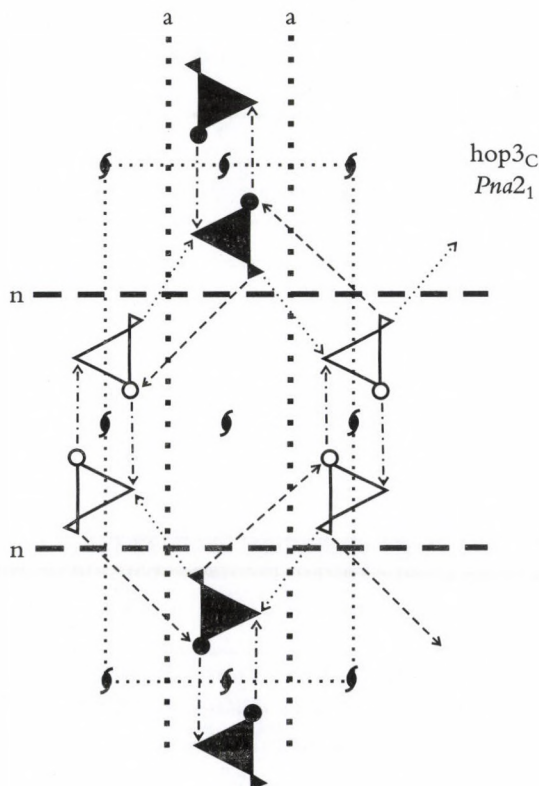
létezése folyadékfázisban elképzelhető (16a és b ábra), de kristályban a Zorkij-féle [13] szoros illeszkedési szabályok szerint „in statu nascendi” spirálokká (16c és d ábra) szerveződnek.

A kapott lineáris asszociátumok (16c és d ábra) lényegében két enantiomer viszonyban lévő, homokirális spirál antiparallel illeszkedése, amelyeket hoa2_H és hoa2_C mintákként kódoltunk, és III, továbbá a 6T, valamint a 8C kristályszerkezetekben ismertünk fel.

Hogy egypernyi nyugalmat se hagyjak a szemüknek, tologassuk most ezeket a spirálokat egymás mellől, egymás elé, illetve mögé (17. ábra). Szimmetriacentrumok körül formálódó $R_4^4(12)$ tetramerek automatikus záródásával az izostrukturális I és V kristályokban megismert hea1_H (17b ábra) kanonikus formát nyerjük. Analóg módon az ábra jobb oldalán feltüntetett III szerkezetben megismert hoa2_H modellből (17c ábra) laterális alternatívája hea1_C (17d ábra) képződik, ami eddig ismert szerkezeteink között még nem kapott képviselőt. A 17. ábrán feltüntetett négy független kanonikus forma közös vonása a közös $P2_1/c$ tércsoport. Ezen belül az a különbség, hogy a laterális dimer társulásokban egyik hidrogénhíd csúszósíkkal épül fel, míg a két lineáris társulásban ezt a funkciót a szimmetriacentrumok látják el.

Ha a homokirális spirálokat degenerált dimereknek tekintjük (két dimenzióban, azaz az ábráinkon annak is látszanak, csak a kis pörgettyűk jelzik a spirálformát), akkor a dimer-funkció általánosításával értelmezhetjük a homokirális spirálok parallel társulását is. Ehhez a 17. ábrán forgassuk el 180° -kal a hoa2_C és hoa2_H minták fekete spirálját a papír síkjában, a hossz-tengelyre merőlegesen elhelyezett tengely körül. A fehér spirálokkal való találkozásuk mértani középvonalában elhelyezkedő szimmetriacentrumok helyén csúszósík keletkezik. Ezzel el is jutottunk a hop2_C és hop2_H mintákhoz, amelyek közül hop2_H a poláros $Pca2_1$ tércsoportú II szerkezetben volt felismerhető.

Mutatis mutandis, most ugyanezzel a forgatással változtassuk meg a fekete spirálok helyzetét a hea1_C és hea1_H motívumokban! A fehér és fekete spirálokat elválasztó vonalon elhelyezkedő szimmetriacentrumok helyébe *m* tükörsík lép, és az automatikusan generált tércsoport $Pnm2_1$ (No. 31). Az így létrehozott két motívum közös csavartengelyek generálásával egybeolvad, azaz a kétdimenziós hálózatban az azonos kiralitású OH és OC spirálok megkülönböztethetetlenek. A minta a hop csoport tagja, de a tükörsík elválasztotta spirálok OH vagy OC karakterüktől függetlenül csak önmaguk között teremthetnek hidrogén hidakat. A racém megkívánta egyensúlyt a tükörsík generálta ellentétes kiralitású hálózat teremti meg. Ezt a



18. ábra

modellt, Zorkij [13] szabályai és saját szimmetriavizsgálataim alapján (a $Pnm2_1$ tércsoport csupán 0,1%-ot képvisel a CSD adatbankban, ennek is kb 90–95%-ában a molekula rajta ül a tükörsíkon) nem tekintem megvalósítható illeszkedési formának. Ezért a tércsoport-szimmetriák harmonizálásával az m tükörsíkot a csúszósíkkal helyettesítettem, ami az ugyancsak poláros $Pna2_1$ tércsoport-hoz vezetett (18. ábra) (No. 33). A tércsoportok közötti gyakoriságban az előkelő 8. helyen áll (a CSD-ben 1,3%), ezért az OH és OC párosnak megfelelően pótlólag a 2. táblázatba felvettem.

Előadásom megírásakor (2001. augusztus) kértem Kertész Csaba munkatársamat, hogy a kudarcok ellenére próbáljon a még hiányzó *transz*-2-hidroxicikloheptán-1-karbonsav (7T) dibutiléterből nyert kristályáról legalább elemicella- és tércsoport-meghatározást végezni. Az elemi cella rombosnak adódott, de a mért reflexiókból a tércsoport nem volt meghatározható. Egy újabb, de már dietiléterből nyert kristályról készített adatgyűjtésből (2002

december) Argay Gyula az általam levezetett, de nem kanonikus formában felírt $Pn2_1a$ tércsoportban a kristályszerkezetet megoldotta. Ebben a kristályrácsban (7Tdietil) a hep1 minta szerint ismét tetramereket formáló 7T molekulák antidróóm gyűrűinek hálózataival találkoztunk. A 7T molekulákból csúszósík (n) formálta tetramerek dipólusmomentumát a réteg terjedési irányára merőlegesen, de a csúszósíkkal párhuzamosan felvehető csavartengellyel (2_1) hozzárendelt réteg antiparallel irányítottságával kompenzálja. A 7Tdietil módosulat szerkezeti paramétereivel az első, azaz a dibutiléterből nyert kristály szerkezete (7Tdibutil) is megoldhatóvá vált. A két azonos rombos elemi cellában a csavartengely és csúszósík felcserélésével, azaz a kanonikus $Pna2_1$ tércsoport választással a dibutiléterből nyert kristály abban tér el a dietiléterből kapott kristály szerkezetétől, hogy elemi cellánként minden második réteg egymáshoz viszonyítva 180° -kal elfordul. Ebben a polimorfban az előbbivel azonosan gyűrődött molekula lepedőket olyan csavartengely illeszti össze, amely az antidróóm tetramerek terjedési irányával párhuzamos. Következésképpen a gerjesztett dipólusokat csak antiparallel domének (felismerése 2002. október) oltják ki³.

Dimerjeink és az abból származtatott homokirális spirálok páronkénti egyszerű egymáshoz rendelése (2. táblázat) a demonstrált, illetve feltételezett, összesen 17 szupramolekuláris illeszkedési minta közül 14-et indukált. Ezek közül a székfoglaló időpontjáig röntgendiffrakcióval meghatározott 14 szerkezet 9 kanonikus formát képvisel. A dimereken és a spirálokon kívül eső társulásokból csak a szinguláris hep1 létezése igazolódott be. Ennek dipólusmomentumot gerjesztő sajátága csak a $R_4^4(18)$ tetramerek rétegenkénti antiparallel orientációval kompenzálható. Ez történhet elemi cellán belül rétegenként (VI és 7T_{dietil}) vagy domének (7T_{dibutil}) között.

Összegzés

Hölgyeim és Uraim! 2001-ben vagyunk, de úrodüsszeia helyett egy kristallográfiai odüsszeiára hívtam Önöket. Remélem, hogy sajátos, a kristályarchitektúra elemei közötti utazásunk során sikerült Önökkel megosztanom azt a nagyszerű érzést, amit a kristályépítkezés tiszta formáinak együtt

³ A precedens nélküli, dipólus-indukálta két dimenzióban izostrukturális polimorfiát 2003-ban publikáltuk [*19]. Felismerése új fejezetet nyitott mind a szupramolekuláris kémiában [*20, *21], mind pedig a polimorfia világában [*22, *23], elsősorban is a nem kristallográfiai motívumforgások és a morfofotrópia jelensége közötti azonosság felismerésével [*24].

elvégett levezetése számomra immár hónapok óta szerez. Alkalmazott módszerünk Kuhn paradigma- [17] elméletét követi és igazolja.

Pihentetőül nézzünk most néhány diát! Soissons (4. kép) megfogalmazta az érett gótika falköpenyének hármasszételését, Chartres (5. kép) ezt úgy emelte trónra, hogy Amiens (6. kép) már csak a tiszta szigorúságot adhatta hozzá. De azután előbb Saint Denis-ben (7. kép), majd később más helyeken, pl. Strasbourghban (8. kép)⁴ a trifóriumot is bevonják a színes üvegablakok birodalmába. Valahogy így működnek az én dimerjeim is; kezdetben szigorú rendben, majd lassan átalakulva. Amit munkatársaim segítségével tettem, az csupán annyi, hogy sikerült a természetet a kristályok világában olyan megnyilatkozásra kényszeríteni, hogy adott feltételek mellett építkezési szabályai éppúgy kifürkészhetők lehetnek, mint azok a statikai törvények, amelyeket a 12. és 13. század építész zsenijeinek megsejtettek.

Jó, de mire lehet mindezt felhasználni? Válaszom a következő:

Köztudott, hogy a *kristályarchitektúra* már néhány kondenzált gyűrűből felépülő és néhány funkciós csoportot tartalmazó molekulánál is kiszámíthatatlan. A szerves molekulák kristályainak vizsgálatával eltöltött négy évtized alatt ez az első eset, hogy olyan molekulahalmaz kristályaival dolgozhatom, ahol már tucatnál több kristály mutatja egyik vagy másik szigorúan meghatározott szupramolekuláris illeszkedést.

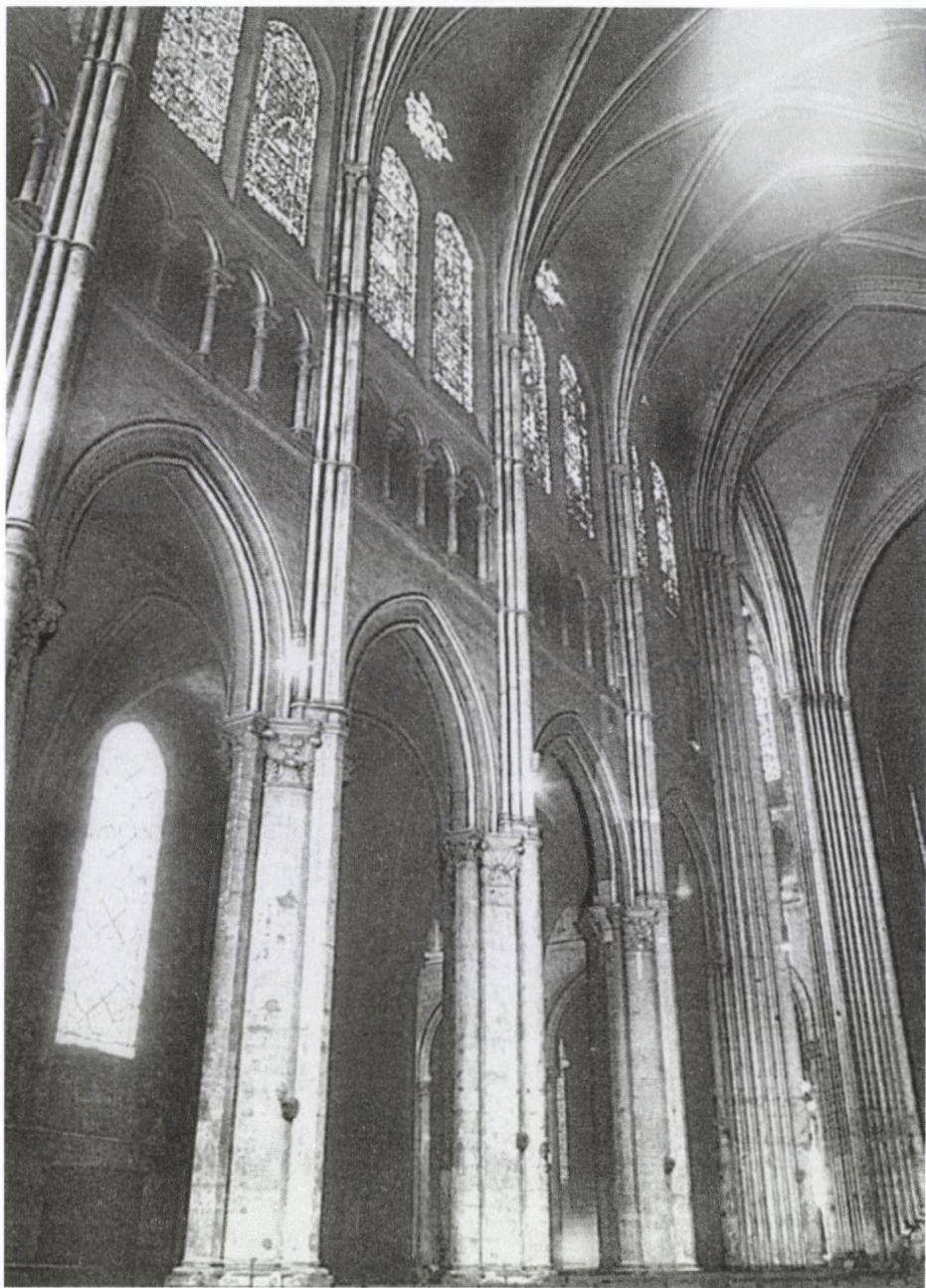
1984 óta foglalkozom a szerves molekulák kristályainak izostrukturalitásával mint a szoros illeszkedés egyik sajátos jelenségével.⁵ Most első ízben sikerült olyan rendszert felfedeznem, amelyben az egyes szupramolekuláris illeszkedési mintákhoz való tartozás a molekula alakjától és méretétől függetlenül izo- vagy homostrukturalitást is jelent. Láttuk I és V hea_{1H}, továbbá 5T, 6C és 7C hea_{2H} és/vagy hea_{2C} motívum szerinti izostrukturalitását. A még nem tárgyalt újabb karboxamid analógok közül 6T* ikerkristály formájából adódó rombos pszeudoszimmetriája [18] ellenére karbonsav analógiájával, 6T-vel izostrukturalitást mutat. Igen érdekes vonása 6T és 6T* izostrukturalitásának, hogy az illeszkedési minta (hoa_{2C}) OC dimerje sztérikusan kedvezőtlen a karboxamidok harmadik (-NH...O=C) hidrogénhidjának kialakításához. S valóban, 6T*-ben ez a hidrogénhid nem alakul ki. Kérdés, mi az, ami 6T* kristályosodását a 6T-vel azonosan hoa_{2C} minta szerint irányítja? Csak első látásra meglepő, hogy a *transz*-2-hidroxikikloheptán-1-karboxamid (7T*) kristályszerkezete a CSD rang-

⁴ A fényképek (1–8. kép) a szerző felvételei.

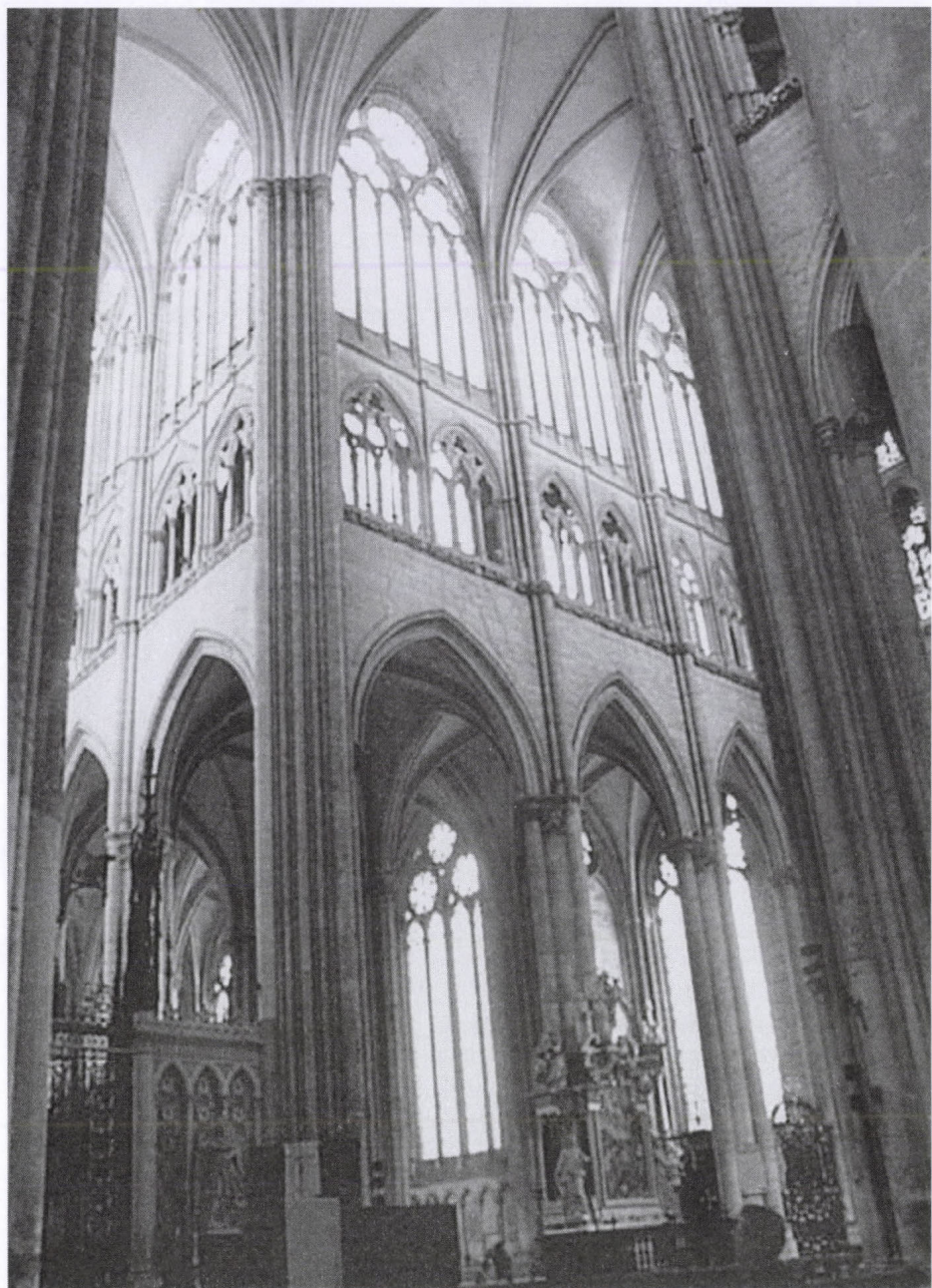
⁵ „Since the 1980s, Kálmán and his school have been largely responsible for systematizing the notion of isostructurality for organic compounds....” idézet M. R. Caira munkájából [*25].



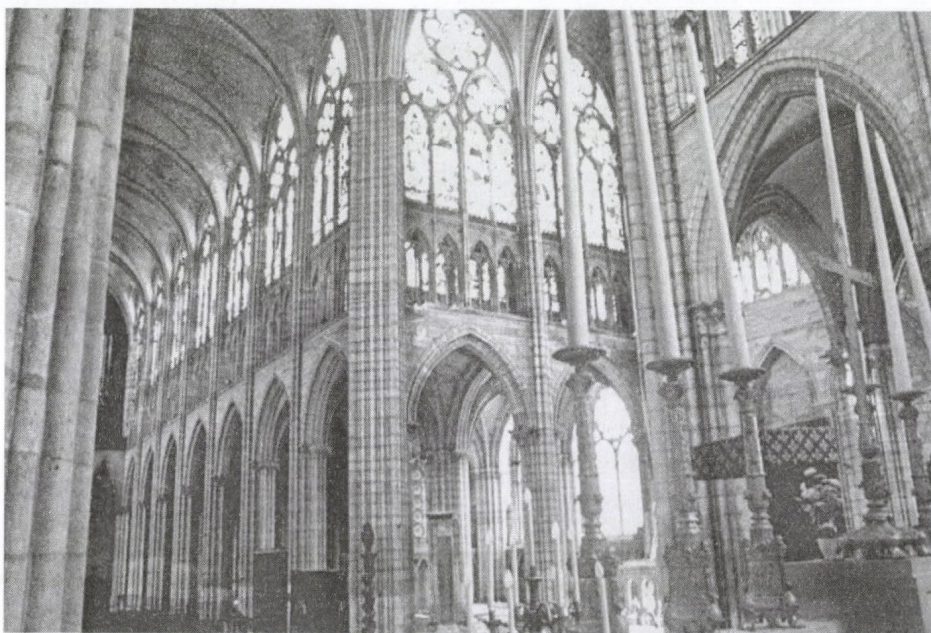
4. kép
Soissons



5. kép
Chartres



6. kép
Amiens



7. kép
Saint Denis

sorban 6. helyen álló $Pbca$ tércsoporttal (No. 61, CSD populáció 3,8%) épül fel. $7T^*$ a ciklopentán homológjához (II) hasonlóan $hop2_C$ mintával kristályosodik, de feltehetően a 11. ábrán látható $R_4^3(18)$ tetramerben jelenlévő antidróm gyűrű hatásának kompenzálására antiparallel rétegek megduplázott térfogatú ($Z = 8$) és $Pbca$ tércsoportú, centroszimmetrikus elemi cellát képeznek. A két szerkezet, azaz $II = 5T^*$ és $7T^*$ viszonya nem értelmezhető a klasszikus izomorfia kritériumaival [10], ugyanakkor a két dimenzióban megvalósuló izostrukturalitás *par excellence* esetének tekinthető! E két karboxamidszármazékot is említve, a 17 kanonikus mintára a gyakori izostrukturalitási eseteket is beszámítva csupán 15 szerkezetmeghatározás esik, tehát még messze vagyunk attól, hogy általánosabb érvényű szabályszerűségekről beszélhessünk. Merem hinni, hogy az eddig elvégzett munka csupán a jéghegy csúcsa⁶! Izgalmas kérdés marad annak tanulmányozása is, hogy a kristályosítás feltételeinek változtatásával (oldószer, koncentráció, hőmérséklet, hűtéssebesség stb.) lehetséges-e egyes mintákkal

⁶ A morfofotrópia jelenségének tisztázása [*24] és folyamatban lévő tudománytörténeti megvilágítása (2006) a székfoglaló időszakában (2001) még csak rész sejtés volt, de beigazolódott.



8. kép
Strasbourg

kristályosodott molekulákat másik mintába átvinni? Meggyőződésem, hogy a rendszerben értelmezhető kristályszerkezetek számának növekedése számos kérdésre adhat és ad is majd választ. Mindezek a várható további szerkezet-meghatározásokkal együtt értékes és megbízható kiindulási adatokat szolgáltatnak a kristályszerkezetek számításokkal történő megjósolásában, és hasznosnak bizonyulhatnak a *crystal engineering* (kristály építés) néven új diszciplinává felnövő kutató- és fejlesztőtevékenységben.

Természetesen számolunk olyan esetekkel is, amikor az eddig tapasztalt kristályosodási feltételek nem teljesülnek, és pl. hidrát válik ki az oldatból, vagy az aszimmetrikus egységben több mint egy molekula foglal helyet. Ezek természetesen indikátorai lehetnek olyan hatásoknak, amelyek a kanonikus formák kialakulását gátolják. Soha nem feledkezhetünk meg arról, hogy minden törvényszerűség csak adott feltételek között érvényes. Fokozza elszántságunkat, hogy az eddig feltárt rendszert – a mutatkozó korlátok szem előtt tartásával elérhető mélységig – megismerjük.

Végül két dimermentes gondolat:

Négy évtized után számomra a kutatói lét olyan állapot, amelyben a hullámvölgyek a hullámhegyek eufóriás pillanataiban nyernek kárpótlást. A röntgenkrisztallográfus, mint a tengerparti kavicsokon sétálgató gyermek, időnként gyönyörű színes köveket s talán még drágakövet is talál. Ez utóbbi most következett be. Ehhez azonban állandó készültségben él, ha ez nem látszik is meg rajta.

S ebből jött egy másik, profánabb megállapítás. Az irigyek vagy talán a mindenben és mindenkor felületes média olcsó, de hatásos szentenciája szerint az akadémiai tagság a szellemi hanyatlás elismerése (?). Hölgyeim és uraim, ítéljenek! Az előadásomban bemutatott eredményeim az utolsó három év termései.

Epilógus: a 2001 óta kinyomtatásra váró kézirat benyújtása óta eltelt öt évben publikált eredményeink – azaz 12 magas (2,8–6,9) impakt faktorú dolgozat – bizonyítják, hogy a 70. évet betöltve is tudhat egy akadémikus még újat alkotni.

3. Köszönetnyilvánítás,

Előadásom végére érve, nem kívánom megismételni korábbi székfoglalóm terjedelmes köszönetnyilvánítását. Ma csupán azok nevét említem, aki e naphoz a már megköszönt érdemeiket meghaladva hozzájárultak. Első helyen Márta Ferenc akadémikusnak ismételten szeretném megköszönni a levelező tagságom jelölésének négyszeri megismétlését, elsősorban azt, hogy bízott bennem, s a bizalom minden emberi érzemény legértékesebbike. *Hálám jeléül mai előadásomat neki ajánlom,*

A bizalom megbecsülése késztet arra, hogy a már eltávozott, de szellemiségében ma is velünk élő professzoromnak, Bruckner Győző akadémikusnak is köszönetet mondjak. Az ő személyes bizalma sorsdöntő volt kutatói pályám alakulásában, előrelátása pedig a hazai röntgendiffrakciós szervesmolekulaszerkezet-kutatások időben történő meghonosítását eredményezte.

Köszönet illeti barátomat, Bernáth Gábor professzort, nem az első hat kristályért, mert azt szinte a szemétkosárból halásztuk elő, hanem a győzködésért, hogy tíz év után foglalkozzam velük. Hálás köszönetem a második sorozat meglepően gyors előállításáért illeti őt, s főleg azért, hogy túl tudott lépni a szerves kémikusi gondolkodásmódon, azaz a szerves kémia is szorgálhatja a szerkezetkutatást, nemcsak fordítva!

Közvetlen munkatársaim közül a szerkezetmeghatározásokért Argay Gyulát, az adatgyűjtésért pedig Kertész Csabát illeti köszönet. Csabának köszönöm, hogy ha nehezen is, de belátta: esetenként a legrosszabb minőségű kristályról is kell és érdemes adatot gyűjteni. Fialat asszisztensemnek, Fábián Lászlónak azt köszönöm, hogy kritikus elemzéseivel legtöbbször időben földre szállított, amikor elragadott a csongori hév. Hasonlóképpen köszönettel tartozom Bombicz Petrának és Czugler Mátyásnak kritikus észrevételeikért és tanácsaikért.

Titkárnom, Tóthné Csákvári Györgyi azzal érdemelte ki hálás köszönetemet, hogy maximális mértékben leveszi vállamról a tisztségeimből eredő adminisztratív gondokat, így biztosítva időt és nyugalmat, hogy dimerjeimet kristályaik rejtekeiből előcsalogathassam. Végül köszönet illeti feleségemet, Albrecht Júliát a támogatásért és azért a tapintatos megértésért, amivel permanens dimer- és spirálrajzolási mániámat közel másfél éve kezeli.

Köszönöm figyelmüket!

Irodalom

- [1] Kálmán, A., Argay, Gy., Ribár, B., Zivanov-Stakic, D., Vladimirov, S.: *Acta Cryst.*, C41, 1985, 1645–1647.
- [2] Fábián, L., Argay, Gy., Kálmán, A.: *Acta Cryst.*, B55, 1999, 788–792.
- [3] Threlfall, T. L.: *Analyst*, 120, 1995, 2435–2460.
- [4] Halebian, J. K.: *J. Pharm. Sci.*, 64, 1975, 1269–1287.
- [5] Dunitz, J. D., Bernstein, J.: *Acc. Chem. Res.*, 28, 1995, 193–200.
- [6] Kálmán, A., Párkányi, L., Argay, Gy.: *Acta Cryst.*, B49, 1993, 1039–1049.
- [7] Kálmán, A., Párkányi, L.: *Adv. Mol. Struct. Res.*, 3. (Eds M. Hargittai, I. Hargittai). JAI Press Inc., Greenwich, Connecticut; London, 1997, 189–226.
- [8] Etter, M.: *Acc. Chem. Res.*, 23, 1990, 120–126.

- [9] Kálmán, A., Fábián, L., Argay, Gy.: *Chem Commun.*, 2000, 2255–2256.
- [10] Kitaigorodskii, A. I. *Organic Chemical Crystallography*. Consultants Bureau, New York, 1961, 222–231.
- [11] Jeffrey, G. A., Saenger, W.: *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [12] Kálmán, A., Argay, Gy., Fábián, L., Bernáth, G., Fülöp, F.: *Acta Cryst.*, B57, 2001, 539–550.
- [13] Zorky, P. M.: *Acta Chim. Hung.*, 130, 1993, 173–181.
- [14] Kálmán, A., Argay, Gy., Fülöp, F., Bernáth, G.: *J. Mol. Struct.*, 328, 1994, 237–243.
- [15] Fábián, L., Kálmán, A.: *Acta Cryst.*, B55, 1999, 1099–1108.
- [16] Kálmán, A.: *Magyar Tudomány*, 1999, 280–288.
- [17] Kuhn, T. S.: *The structure of scientific revolution*. The Univ. Press of Chicago, Chicago, 1962.
- [18] Kálmán, A., Argay, Gy.: *Acta Cryst.*, B54, 1998, 877–888.
- [19] *Kálmán, A., Fábián, L., Argay, Gy.; Bernáth, G., Gyarmati, Zs.: *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2003, 34–35.
- [20] *Kálmán, A., Argay, Gy., Fábián, L., Bernáth, G., Fülöp, F.: *Acta Cryst.*, B57, 2001, 539–550.
- [21] *Kálmán, A., Fábián, L., Argay, Gy., Bernáth, G., Gyarmati Zs. (a): *Acta Cryst.*, B58, 2002, 494–501; (b) *Acta Cryst.*, B58, 2002, 855–863; (c) *Acta Cryst.*, B60, 2004 755–762.
- [22] *Fábián, L., Kálmán, A., Argay, Gy., Bernáth, G., Cs. Gyarmati, Zs. (a): *Chem. Commun.*, 2004, 2114–2115; (b) *Crystal Growth & Design*, 5, 2005, 773–782.
- [23] *Fábián, L., Kálmán, A.: *Acta Cryst.*, B60, 2004, 547–558.
- [24] *Kálmán, A.: *Acta Cryst.*, B61, 2005, 536–547.
- [25] *Caira, M. R.: *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 2004, 767–775.

* A székfoglaló elhangzása után megjelent dolgozatok.

Sohár Pál

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

SZERKEZETVADÁSZAT SPEKTROSZKÓPIÁVAL A MOLEKULARENGETEGBEN

Elhangzott 2001. szeptember 18-án

Midőn szembesültem a feladattal, hogy székfoglalóm anyagát összeállítsam, végül úgy láttam helyesnek – mind az alkalom, mind életkorom ezt diktálta –, ha megkísérlem áttekinteni kutatói pályafutásom, s bármennyire reménytelennek tűnik is, összegezni négy évtized munkáját. Az is gondot okozott, milyen témákat érintsen az előadás, mi legyen a vezérfonala, kerete. Amikor hosszas töprengés után kialakult az előadás anyaga, meglepődve vettem észre, hogy kivétel nélkül gyűrűs molekulákról tervezek beszélni, s hogy kutatói munkám négy jól elkülönülő szakaszra tagolódik. Kollegáim és barátaim közül, akik ismerik egész életemen végig vonuló mély vonzalmam a Wagner-zenedrámákhoz, többen is nekem szegezték a kérdést: „Aztán ugye Wagnerről is szó esik a székfoglalódban?”

Négyes tagozódás – gyűrű (ti. gyűrűs molekulák) – Wagner: íme a keret, Wagner monumentális zenedráma-sorozata, a *Ring-tetralógia!* (1. ábra).

Ahogy nekiláttam, hogy beillesszem az ekként megtalált keretbe mondandómat, valósággal rajzani kezdtek az újabb és újabb ötletek: az első pillanatra talán abszurdnak tűnő párhuzam egyre több lehetősége bontakozott ki előttem. Már a korábban elhatározott cím is jól rímel Wagner tetralógiájára: ennek drámai csúcspontja is egy vadászat, melynek során meggyilkolják Siegfriedet, a Ring főhősét.



1. ábra

Kutatói utamat áttekintve, 1956-ig, a forradalom és szabadságharc idejéig kell visszanyúlnom.

Miután hathatós szovjet testvéri segítséggel hazánk szabadság, függetlenség és demokrácia Székellái és Karüdiszei közt hanykódó bárkáját sikerült visszakormányozni a szocializmus csöndesebb vizeire, a „nagy barát” buzgalma továbbra sem lankadt: 1958-ban gyors gazdasági segéllyel sietett talpra állítani a romokban heverő s a legmélyebb gazdasági csődben lévő országunkat. És mire is lehetett volna ilyen körülmények között nagyobb szükség, mint három darab, már akkor is teljesen korszerűtlen s ráadásul használhatatlan infravörös spektrométerre? Ilyenből ekkor már (vagy inkább még csak) kettő volt Magyarországon: egy a BME Fizikai Kémiai Tanszékének és az MTA KKKI közös használatában, egy másik Veszprémben a NEVIKI tulajdonában. A három „IKSZ-12” jelzésű új műszer egyikét a Gyógyszerkutató Intézet kapta, ahol nagy szükség is lett volna rá, csak hogy nem volt mód az elhelyezésére, és nem volt szakember, aki mért volna rajta.

A Bruckner Győző professzor vezette ELTE Szerves Kémiai Tanszék kész volt befogadni közös használat fejében a spektrométert, szakemberért pedig az infravörös spektroszkópia első számú hazai szaktekintélyéhez, Varsányi György műegyetemi professzorhoz fordult a GYKI.

Varsányi professzor – a magyarországi egyetemi oktatás történetében először – 1957-ben speciálkollégiumot tartott a Műszaki Egyetemen az IR spektroszkópiáról. Néhány jól tanuló és emellett feltűnően csinos hallgatónőt külön is meghívott előadásaira, ami ékes bizonyítéka, hogy kiemelkedő pedagógiai képességei és nagy szakmai tudása mellett a gyengébb nem iránti érdeklődése is érdemei közé tartozott. A kiválasztottak között volt majdani feleségem, aki akkoriban kezdett egyre fokozódó hatást gyakorolni rám. Ez magyarázza azt a hirtelen támadt és legyőzhetetlen vágyamat, hogy az IR spektroszkópia rejtelmeibe mélyebb betekintést nyerjek. Csatlakoztam tehát a speciális kollégiumot hallgató tanuló társnőkhöz, akik a vizsga közeledtével lassanként valamennyien lemorzsolódtak, úgyhogy végül egymagam szereztem csak jegyet a tárgyból. Így lett belőlem spektroszkópus, és később ennek köszönhettem IR-tárgyú diplomamunkám, majd pedig első kutatói állásom, mivel Varsányi professzor úr engem ajánlott a GYKI-nak.

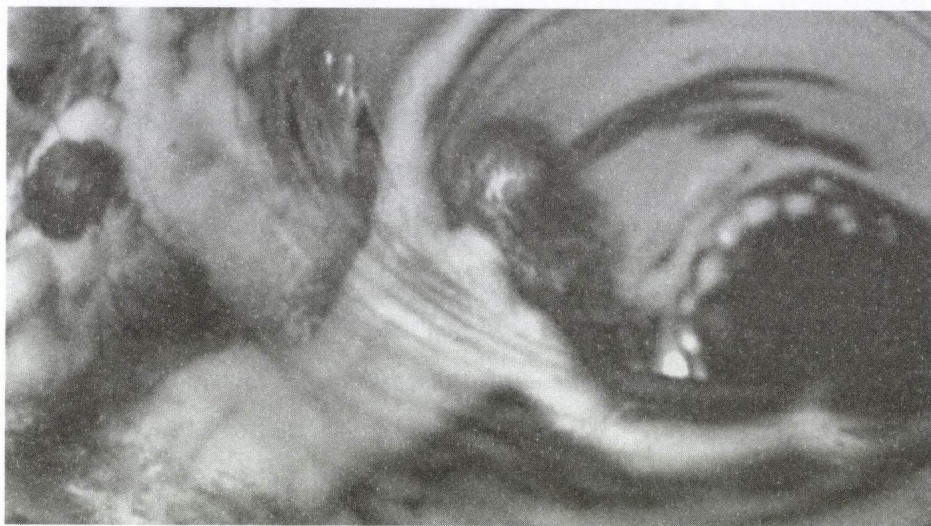
„Előeste”

1. ELTE-TTK Szerves Kémiai Tanszék „Vendéglaboratórium” (1959–1965)

A kezdetek: Az első tudományos előadás – egy elvetélt publikáció

„Már mindenütt híre járt,
hogy új szelek fújnak itt, [...]
hogy [...] értsük, célunk most az.”
(Wagner: *A Rajna kincse*)

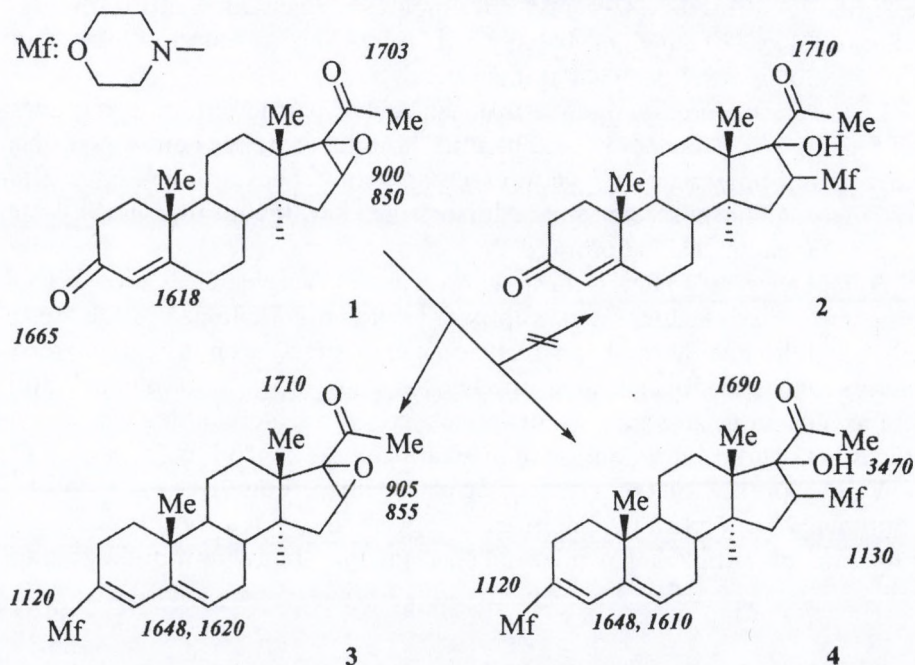
Az elmúlt félévszázad, s vele nagyjából egybeeső kutatói pályafutásom a nagyműszeres szerkezetmeghatározási módszerek felfedezésének, elméleti megalapozásának, robbanásszerű mérés technikai fejlődésének és rohamléptekben bővülő alkalmazásának korszaka volt. A kémia jelentősége ez idő alatt ropant mértékben növekedett a társadalomban, és a kémián belül talán éppen a nagyműszeres szerkezetfelderítés volt az a terület, ahol a leglátványosabb haladás ment végbe. A nagyműszeres szerkezetvizsgáló módszerek egymást követő elterjedésével együtt nőtt az igény felhasználásukra a kutatók körében.



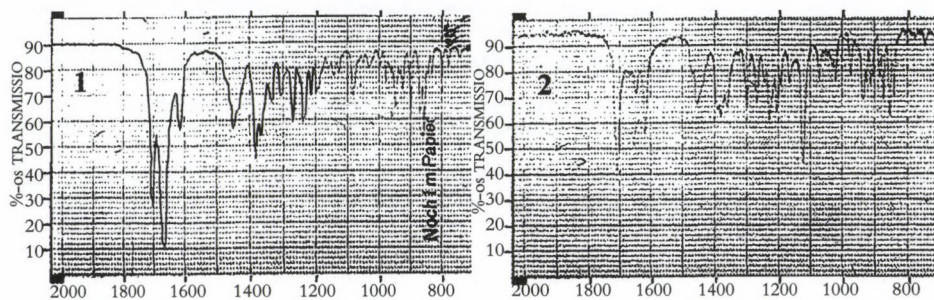
2. ábra

Az IR spektroszkópia a '60-as évek kezdetén hazánkban jószerével ismeretlen volt, és bár egyre több irodalmi adat igazolta szerkezetkutatásbeli hasznát, a preparatív kémiát művelő idősebb generáció meglehetősen gyanakvással fogadta az új módszert: legtöbbször afféle „úri huncutságnak” tekintették. Erre utal a mottó, és ehhez a tartózkodáshoz hozzájárult esetemben a kezdő kutatóval szembeni érthető bizalmatlanság is. Ennek ellenére hamarosan mind több problémával fordultak hozzám kollegáim, remélve, hogy az IR-vizsgálat alátámasztja újonnan előállított vegyületeik szerkezetét. Megszóltak hát a szirénhangok – felhangzott a rajnai sellők csalogató éneke, s máig sem hallgatott el –, szakadatlanul újabb és újabb ismeretlen szerkezetek felderítésére csábítva és az élet nagy ajándékaként munkámat hobbivá nemesítve (2. ábra). Minden egyes ismeretlen, új molekula szerkezetének igazolása egy-egy apró sikerélmény, s ma is éppoly örömet szerez, mint négy évtizeddel ezelőtt, pályafutásom elején.

Az egyik legelső szerkezetigazolási feladattal a GYKI akkori igazgatója, Vargha László, a kolozsvári Bolyai Egyetem egykori professzora, nemzetközi hírű szénhidrátkémikus, a sokoldalú, minden új iránt nyitott kutató, aki – egyebek között – szteroidokkal is foglalkozott, keresett meg. Vargha



3. ábra



4. ábra

és munkatársa, Rados Márta 16,17-epoxi-progeszteronból (1) aminokkal, gyűrűfelnírással amino-alkoholokat tervezett előállítani (3. ábra), s a feltételezett szerkezet megerősítését várta tőlem.

Az IR-spektrumokból (4. ábra) azonban kiderült, hogy a várt 16-morfolino-17-hidroxi-származék (2) helyett, a 3-oxo-csoporton végbemenő addícióval s azt követő víz-eliminációval 3-morfolino-3,5-dién-származék (3) keletkezett. Ennek bizonyítékeként eltűnik a konjugált ketonokra jellemző igen intenzív sáv 1665 cm^{-1} -nél, és megjelenik a morfolingyűrű jellegzetes $\nu\text{C-O}$ sávja 1110 cm^{-1} -nél, miközben az epoxidok két sávja 900 és 850 cm^{-1} -nél változatlan marad.

Ezt a váratlan eredményt azonban szintetikus partnereim erős kétkedéssel fogadták, és ezért nem is publikáltuk. Vargha professzor ahhoz azonban hozzájárult, hogy saját és egyedüli szerzőségemmel beszámoljak e vizsgálatokról az MTA Spektroszkópiai Albizottsága előtt. Így került sor 1962-ben első tudományos előadásomra. [1]

A feltételezett addíciós-eliminációs reakciót Vargha és Rados később preparatív igazolta, egyrészt az epoxidgyűrűt nem tartalmazó progeszteron és a morfolin analóg és sikeres reakciójával, másrészt az epoxi-progeszteron és morfolin reakciójának megismétlésével, nagy morfolinfölösleggel, amikor az általam igazolt addíció mellett az epoxidgyűrű eredetileg várt felnyílása is bekövetkezett, és dimorfolino-származék (4) képződött (3. ábra).

Vargha professzor emberi nagyságára jellemző, hogy néhány évvel később maga hívta fel a figyelmem arra, hogy az általam felismert reakció analógiát mások publikálták, s hozzáfűzte: „sajnálom, hogy nem mi közöltük”.

„Első nap”

2. Gyógyszerkutató Intézet, Spektroszkópiai Munkacsoport (1965–1979)

Laborépítés – Gyűjtőpontban az infravörös spektroszkópia – Új terület: az NMR spektroszkópia – Tudományos együttműködések kialakítása más intézményekkel

„Megszokásokat ismersz te csak,
de mi a létben új, az én ábrándom az.”
(Wagner: *A walkür*)

1965-ben felépült a GYKI székháza Újpesten, és végre saját intézetemben is jutott hely nekem s műszeremnek. Így került sor kiköltözésemre és az IR-laboratórium áttelepítésére. Alig egy évvel később a GYKI váratlanul egy NMR-készülékhez jutott, s – számomra még váratlanabban – rám bízta ennek működtetését. (Később még tömeg-spektroszkópiai laborral is kiegészült az általam vezetett Spektroszkópiai Munkacsoport, de ezzel a módszerrel kutatóként sohasem foglalkoztam.) Ekkoriban még nem sejtettem, hogy az NMR spektroszkópia, amely számomra, miként szinte kivétel nélkül a magyar kémikusok számára is, teljesen új, ismeretlen módszer volt – erre utal a *Walkür*-ből vett mottó is – hamarosan fő szakterületemmé válik. Egyelőre kutatómunkám az IR spektroszkópiára összpontosult, amelynek a *Walkür* tűzvarázsa (5. ábra) szolgálhat jelképül, hiszen az IR sugaraknak meg a tűznek a hővel és vörös színnel társítása kézenfekvő.

Az IR-készülék GYKI-beli „felélesztésének” hamar híre ment, s a két másik IKSZ-12 IR-műszer tulajdonosai, a Kőbányai Gyógyszerárúgyár és a szegedi egyetem Fizikai Kémiai Tanszéke, felkértek spektrométereik üzemképes állapotba hozatalára. E feladatok sikeres megoldásának és az ELTE-n töltött vendégkutatói éveknél köszönhetően már kezdő kutatóként is számos tudományos együttműködésem alakult ki más intézmények munkatársaival. Mivel alig néhány kutatóhelyen működött akkoriban IR készülék Magyarországon, sokan kérték szakértői közreműködésem a hazai szintetikus kémikusok közül, mások pedig tanulni jöttek hozzám az IR-módszer megismerésére.

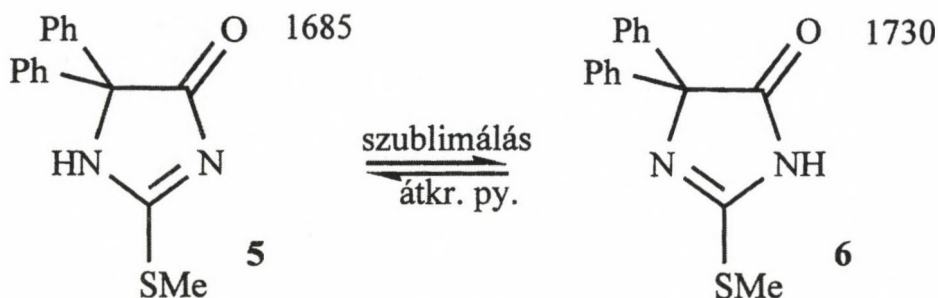
Az IR-kutatásaim fókuszában álló témák közül egyik a karbonil-, s ezen belül az ún. amid-I sáv frekvenciája, intenzitása, illetve alakja és a kémiai szerkezet közötti kapcsolat tanulmányozása volt. Ma már közhelynek szá-



5. ábra

mít, de annak idején még bizonyításra szorult az egyenes arányosság, amely a C,O-kötésrend és a C=O vegyértékrezgési frekvencia között fennáll. E kapcsolat sokoldalúan kamatoztatható a szerkezetkutatásban.

Egyik legintenzívebb tudományos együttműködés a Lempert Károly professzor vezette BME Szerves Kémiai Intézettel jött létre a '60-as–70-es években. A közös kutatások keretében Lempert és munkatársai által előállított több száz új vegyület szerkezetvizsgálatát végeztem el, s ezek közül



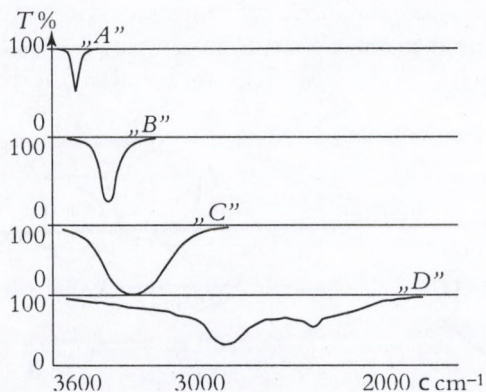
6. ábra

szeretnék egy érdekes, s még évtizedek múltán is érdeklődést keltő eredményt bemutatni.

Hidantoin vegyületek előállítása során azt tapasztalták, hogy az **5** vegyület (6. ábra) szublimálva egy merőben eltérő tulajdonságokkal jellemezhető, nyilván más szerkezetű vegyületté alakul. Csak később derült ki, hogy az ismeretlen vegyület reverzibilisen – egyszerűen piridinből átkristályosítva – visszaalakítható az eredeti anyaggá.

A szublimálással nyert „új” molekula IR-spektrumát összehasonlítva az eredetiével, arra a következtetésre jutottam, hogy előbbi egyszerűen tautomerje (**6**) az utóbbinak. Erre utalt, hogy az összes funkció (C=N-kötés, NH-, fenil-, S-metil-csoport) változatlanul kimutatható az átalakult anyag spektrumában is, egyedül az amid-I sáv frekvenciája változik meg látványosan: az **5** molekula sávja 1685 cm^{-1} -nél van, míg **6** amid-I sávja 1730 cm^{-1} -nél jelentkezik. Az **5** szerkezetben bázikus sp^2 nitrogén a C=O kötés polarizációját elősegítve, csökkenti a C,O-kötésrendet s ezzel az amid-I frekvenciát. Ezzel szemben a savimidtípusú **6** szerkezetben savanyú NH csoport növeli a C,O-kötésrendet s vele az amid-I frekvenciát.

A tautomerek a legritkábban állíthatók elő tiszta formában és tarthatók el szilárd fázisban. Ez a dezmotrópiának nevezett jelenség rendkívül ritka, alig néhány példája ismeretes csak, nem csoda hát, ha partnereim kétkedve fogadták feltételezésemet. Szerencsére azért ebben az esetben publikáltuk az eredményeket [2, 3], de a kétségek évek múltával sem szűntek meg. Ennek bizonyítéka, hogy partnereim majd egy évtizeddel később szükségét látták e vegyületek újrvizsgálatának, az időközben rutinmódszerré fejlődött egykristály-röntgendiffrakcióval. [4] E kételynek köszönhetjük azt a



7. ábra

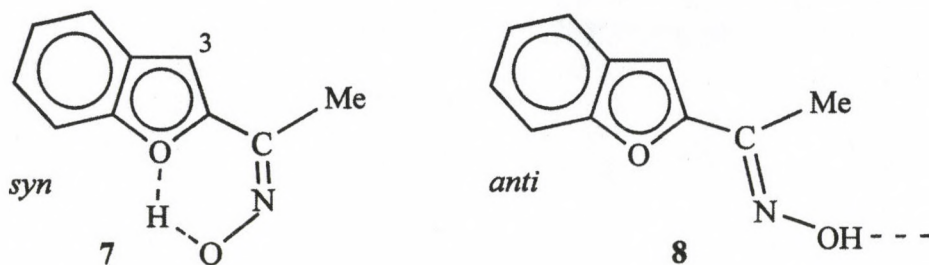
később rendkívül gyümölcsözőnek bizonyult háromoldalú együttműködés-sorozatot, amelynek során a spektroszkópus, jómagam a krisztallográfussal, a mai másik székfoglaló előadójával, Kálmán Alajos barátommal közösen oldotta meg a szintetikus vegyészek felvetette problémákat.

IR-elméleti kutatásaim másik fő területe a hidrogénhidas szerkezetek tanulmányozása volt. A νOH sáv tulajdonságai – igen sok molekula IR spektrumának vizsgálatából leszűrt tapasztalataim alapján – egyértelmű kapcsolatban vannak az asszociációs szerkezettel, melynek különböző válfajai a νOH sáv frekvenciája, intenzitása és alakja (7. ábra) segítségével jól felismerhetők. [5]

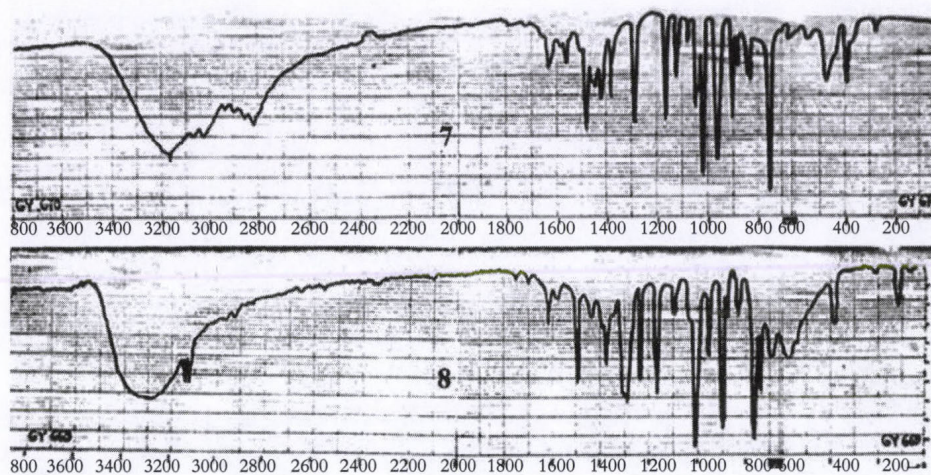
Igen hasznosnak bizonyult a hidrogénhíd-típusok megkülönböztetésére az általam bevezetett *parciális deuterálás* módszere: azonos jellegű *intermolekuláris* hidrkötésben lévő hidrogének jóval nagyobb arányban cserélődnek ki deutériumra, azonos feltételek mellett, mint az *intramolekuláris* asszociációban résztvevők. [6] E vizsgálatok modelljéül a Vargha László szintetizálta cukoralkoholok szolgáltak, s ezekről készült – az ő társszerzőségével – külföldi folyóiratban közölt első publikációm.

Vargha professzor, a szteroidspektrumokból levont következtetéseim helytállóságának beigazolódását követően, teljes bizalommal támaszkodott IR-vizsgálataimra, és folyamatosan igényelte közreműködésem kutatómunkájában. Többek között egy még Kolozsvárról magával hozott téma kapcsán ketoxim-izomerek (8. ábra) szerkezetmeghatározását bízta rám.

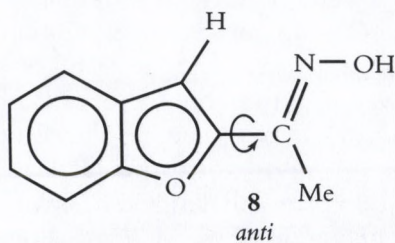
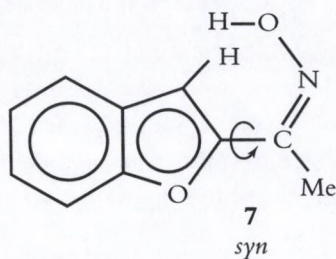
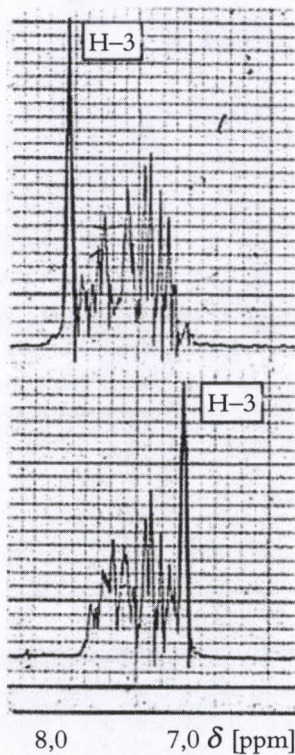
Aspiránsa, Ocskay György, furil-metil-ketoxim származékok *syn*- és *anti*-izomerjeinek (pl. 7 és 8) sorozatát állította elő. Ezek megkülönböztetése, illetve az izomer szerkezetek hozzárendelése az eltérő olvadáspontú párok tagjaihoz, szintetikus eszközökkel csak fárasztó és hosszadalmas munka árán volt lehetséges. Korábban neves szakemberek sikertelenül kísérelték meg a probléma megoldását UV és Raman-vizsgálatokkal. Az általam kidolgozott sávkontúr-, illetve parciális deuterálási módszerrel gyorsan és



8. ábra



9. ábra



10. ábra

biztonsággal lehetett az izomereket megkülönböztetni. Az IR-spektrumok (9. ábra) νOH sávja legtöbbször már „ránézéssel” lehetővé tette a döntést akkor is, ha csak egyik izomer spektruma állt rendelkezésre. [7]

Ez a téma volt a legelsőék egyike, amelynek vizsgálatában az NMR-spektroszkópiát is csatasorba állítottam. Az izomerek ^1H -NMR spektruma (10. ábra) ha lehet, még szemléletesebben és még meggyőzőbben jelezte a *syn*- vagy *anti* szerkezetet. Az N-O kötés anizotróp hatása a *syn* izomer esetén, ahol ez a kötés kedvező konformációban (a vázat az oxim-szénhez kapcsoló kötés körüli forgás közben) közel kerülhet a 3-as hidrogénhez, ennek kémiai eltolódását látványosan megnöveli. Ezért a H-3 vonal a helyben maradó aromás multiplett két ellentétes szélén jelentkezik az izomerek spektrumában. [8]

„Második nap”

3. EGYT/EGIS Gyógyszergyár, Önálló Szerkezetkutatási Osztály (1980–1991)

Laborépítés másodszor – Könyvírás – Gyári „szerkezetbiztosítási rendszer” kialakítása – Az NMR új korszaka – Intenzív tudományos együttműködések más intézmények kutatóival

„De az ki [...] tanulni rest,
nem juthat semmire...”
(Wagner: Siegfried)

Két évtizedes GYKI-beli működés után az EGYT-ben folytattam szerkezetkutatói munkám. Kedves barátom, Pallos László, az EGYT akkoriban kinevezett kutatási igazgatója hívott meg, azzal a céllal, hogy építsek fel egy olyan nagyműszeres laboratóriumot, amely hatékonyan segíti a gyárban folyó kutatást, a szintetikus laborokkal kapcsolatban ellát bizonyos ellenőrző, minőségbiztosító feladatot, és szükség esetén megold analitikai, üzemi problémákat is. Ehhez minden szükséges anyagi és erkölcsi támogatást megkaptam. Magam válogathattam ki munkatársaimat, és nem egész másfél év alatt felépült, s szinte azonnal teljes kapacitással működni kezdett az akkor egyik legkorszerűbb, legjobban felszerelt hazai nagyműszeres laboratórium. Üzembe helyeztünk Magyarországon elsőként egy 250 MHz-es, szupravezető mágnessel működő FT-NMR ké-

szüléket, s egy hazailag ugyancsak a legelsőik közé tartozó FT-IR spektrométert. Rövidesen csatlakozott a műszer-együtteshez egy korszerű tömeg-spektrométer is. Rövid időn belül szervesen beépült a szintetikus és minőség-ellenőrzési munkába, és nélkülözhetetlenné vált a nagyműszeres szerkezetvizsgálat, bár ennek alig voltak előzményei a gyár addigi életében.

A műszerek beszerzésének és a laborok berendezésének hónapjaiban kutatómunkára alig volt lehetőségem. De hogy tudományos szempontból ne vesszen kárba ez az idő sem, szabad óráim arra szántam, hogy az 1976-ban az Akadémiai Kiadónál megjelent NMR-monográfiát átdolgozzam [9a], korszerűsítsem és kiegészítsem. E munka eredménye a CRC Press gondozásában 1983–84-ben megjelent 3 kötetes NMR-könyvem [9b], melyet világszerte elismeréssel fogadott a tudományos közvélemény, és amely az egyetemi oktatásban máig is jól használhatónak bizonyult.

Az általam felépített és vezetett EGYT/EGIS Szerkezetkutatási Osztály révén rendelkezésemre álló kutatási apparátus és Pallos László intézményen kívüli tudományos együttműködéseimet nem csak lehetővé tevő, de támogató, nagyvonalú vezetői felfogása optimális körülményeket biztosított kutatói tevékenységemhez. Ahhoz azonban, hogy ezeket az ideális lehető-



11. ábra

ségeket kihasználhassam, jószerével újra kellett tanulnom az NMR-spektroszkópiát. A Fourier-transzformációs, pulzusgerjesztéssel működő, számítógép-vezérelt berendezés működtetése és az új mérés technikák alkalmazása megkívánta ezek elméleti alapjainak és a gyakorlati alkalmazásukra vonatkozó, továbbá számítástechnikai ismeretek megszerzését. Erre utal a *Siegfried*-ből vett mottó. *Siegfried* sárkányviadala (11. ábra) pedig jelképe lehet e kutatói korszakomnak, mivel a szerkezetfelderítési problémák szakadatlan sorának megoldása emlékeztet egy hétfejű sárkánnyal vívott harcra: minden levágott fej helyébe hét új nőtt ki – minden megoldott szerkezetfelderítési probléma helyébe hét új támadt.

A számítógép-vezérelt, nagy terű szupravezető mágnessel működő FT-NMR készülék kínálta lehetőségek kiaknázása

a) Nagy felbontású ^1H -NMR és ^{13}C -NMR spektrumok rutinszerű mérése. Telített heterociklusok térszerkezet-felderítése a téreffektus felhasználásával

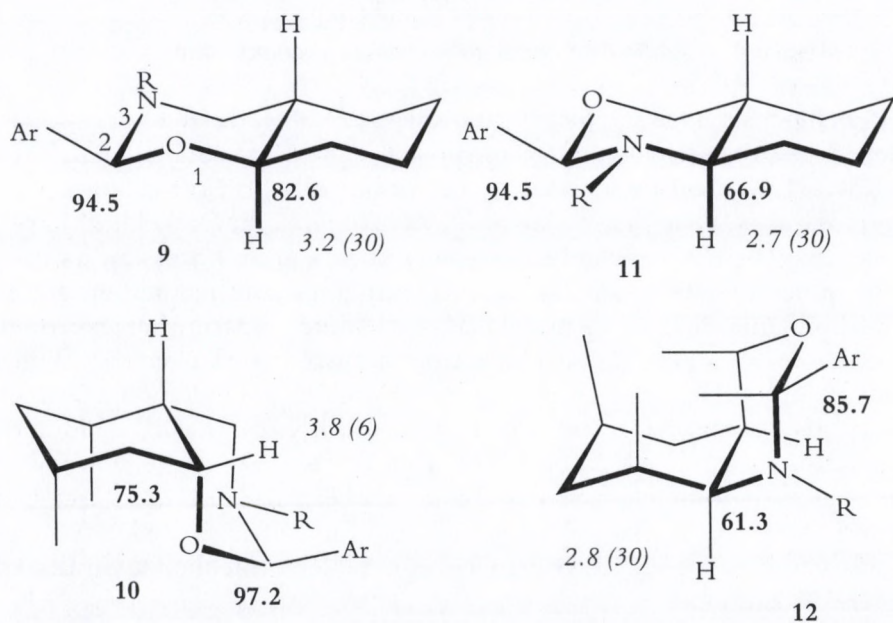
A nagy teljesítményű, korszerű csúcsműszerek régi témák előtt is új perspektívákat nyitottak. Legeredményesebb, több évtizedes együttműködésem a Szegedi Orvostudományi Egyetem Bernáth Gábor professzor vezette Gyógyszerkémiai Intézetével áll fenn. A Gábor barátom személyéhez legszorosabban fűződő téma telített és részben telített poli-heterociklusok térszerkezet-vizsgálata. Közleményeim közel harmadának, máig 126 publikációnak társszerzője Bernáth Gábor, s ezen belül több tucat foglalkozik a előbbi témában elért eredményekkel, amelyek jelentősrészt a kutatási lehetőségeim említett kibővülésének következtében a '80-as években születtek. [pl. 10–15] Ezek közül önkényesen kiválasztva egyet, röviden a dekalinanalóg heterociklusok konfiguráció-meghatározásának és konformációanalízisének elveiről szólok.

A ciklohexán-származékok és analógjaik ^1H -NMR sztereokémiai vizsgálatában központi szerep jut a $\delta\text{H}_{\text{eq}} \gg \delta\text{H}_{\text{ax}}$ tapasztalati szabálynak, továbbá az ún. Karplus-relációnak: $^3J_{\text{ax, ax}} \gg ^3J_{\text{ax, eq}} \geq ^3J_{\text{eq, eq}}$. Alapvető fontosságú a ^{13}C -NMR spektroszkópiabeli *téreffektus* is. Utóbbi lényege, hogy a szterikusan kedvezőtlenebb sztereoizomerekre kisebb széneltolódások jellemzők. Pl. a *cisz*-dekalin α -, β - és γ -helyzetű szénatomjainak kémiai eltolódása 7,2, 4,9, illetve 2,6 ppm-mel kisebb, mint a *transz* párnál mért értékek.

A ciklohexán-kondenzált 2-aril-1,3-, illetve 3,1-oxazinok *cisz* és *transz* anellált izomerjeit (12. ábra) a heteroatommal szubsztituált anellációs szén-

atom kémiai eltolódása alapján egyszerű megkülönböztetni. A 2-*p*-nitrofenil, *N*-benzil vegyület 1,3-izomerjeinél (**9** és **10**) a két eltolódás 82,6 és 75,3 ppm, s ez egyértelműen jelzi, hogy **10** a *cisz* izomer. A 3,1-analógoknál (**11**, **12**) szintén jelentős az eltérés, 66,9 és 61,3 ppm, így itt is egyértelmű a *cisz* és *transz* konfigurációk hozzárendelése, előbbi a **12**, utóbbi a **11** vegyülethez. Hasonlóképpen határozható meg a C-2 konfiguráció is.

Igen sok rokon-vegyület vizsgálatából leszűrte megállapításunk, hogy az esetek túlnyomó többségében ezek konformatíve homogén, kvázimerev molekulák. A *transz*-anellált izomereknél ez nyilvánvaló, a két hatos gyűrűt székformában tartalmazó konformer nagy stabilitása miatt. A *cisz* izomereknek azonban két kedvezményezett szék-szék konformációja lehet. Ezekben a *c*-hexángyűrű két anellációs szénatomjához kapcsolódó heteroatom és (legtöbbször) metilénecsoport egyike *axiális*, a másik *ekvatoriális* helyzetben van. Ilyenkor a domináns konformáció a ¹H-NMR adatokból állapítható meg. Amíg ezeknek meghatározása a kisebb teljesítményű műszerekkel sokszor egyáltalán nem, sokszor pedig csak körülményesen volt lehetséges, addig a csúcsműszerekkel ugyanez egyszerű, pontos és bizony-



Ar: *p*-NO₂-Ph; R: CH₂Ph

12. ábra

ságos. A **10** izomer oxigénnel szomszédos anellációs hidrogénjének kémiai eltolódása 3.8 ppm, a jelszélesség ca. 6 Hz. A *transz* pár megfelelő adatai: 3.2 ppm és 30 Hz. Ebből nyilvánvaló, hogy az oxigén *axiálisan*, a 4-es CH₂ csoport *ekvatoriálisan* kapcsolódik a ciklohexángyűrűhöz (12. ábra).

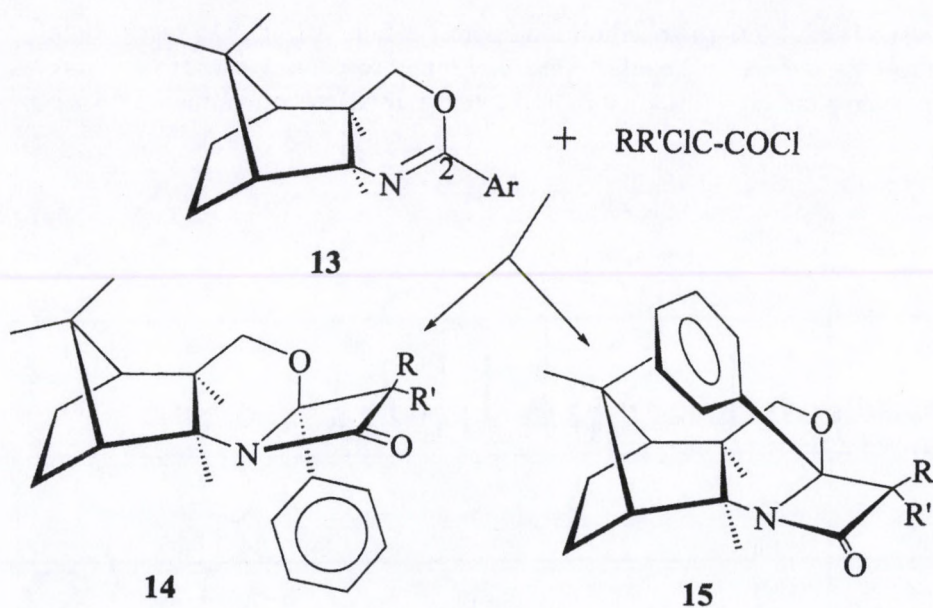
A 3,1-analógoknál fordított a helyzet: A nitrogénnel szomszédos anellációs hidrogén jelének kémiai eltolódása és jelszélessége (tehát csatolásai) gyakorlatilag azonosak a két izomernél (2,7 és 2,8 ppm, illetve mindkét esetben kb. 30 Hz). Ez azt jelenti, hogy a **12** *cisz* izomerben éppúgy *axiális* a szóban forgó hidrogén, mint **11** *transz* párjánál. Tehát a *cisz* izomer az 1,3-izomernél az „O-in”, a 3,1-analógnál az „N-out” formában van.

Sok, hasonló (pl. 5 és 7 tagú aliciklust tartalmazó, 2-oxo-, 2-tioxo-, 2-imino-analógok stb.) molekula szisztematikus vizsgálatából leszűrhető volt, hogy az O < NH < CH₂ < NR sorozatban nő a térigény, vagyis a két anellált csoport közül mindig a nagyobb van „out” állásban a preferált konformációban. Tehát **10** ezért veszi fel az „O-in” formát (ebben a CH₂ van „out” pozícióban), **12** esetén pedig az „N-out” alak kedvezményezett (NR nagyobb térigényű, mint a CH₂-csoport). Ha az egyik heteroatom kén, konformációs egyensúly alakul ki szobahőmérsékleten.

b) A számítógép nyújtotta lehetőségek felhasználása: kompenzáció

A Bernáth-tanszékkel folyó együttműködés keretében diasztereomer-keverékek komponenseinek térszerkezetét kellett tisztázni. Stájer Géza professzor a **13** oxazin-kondenzált norbornánból klór-, illetve diklór-acetil-kloridokkal β -laktámokat szintetizált, és izomerek keverékekhez jutott. Ezek egyikében a 2-fenilgyűrű *exo*-helyzetben van, és közel kerül a norbornánrész áthidaló metilencsoportjához, míg a másik izomerben e csoportok egymástól távol, a molekulaváz ellentétes oldalain helyezkednek el. Kihasználva a benzolgyűrű anizotrop szomszédcsoporthatását, elvileg könnyű eldönteni, melyik izomerben *exo*-állású a fenilcsoport. Ennek ¹H-NMR spektrumában ui. a benzolgyűrű árnyékoló hatása a hidrometilén-hidrogének jelének kisebb kémiai eltolódását okozza. Csakhogy az igen hasonló izomerek szétválasztása pl. a **14–15** pár (13. ábra) esetében nem sikerült. Többszöri átkristályosítás után mindössze az eredeti 3:1 arányú keverék-összetétel változott meg, és a melléktermékben feldúsult 3:4 keveréket kaptuk.

Kiválasztva egy-egy olyan spektrumtartományt, amelyben csak a *főkomponensnek* van jele, úgy állítottuk be az erősítést, hogy a jelintenzitás a két keverék spektrumában (14a és 14d ábra) azonos legyen, majd a számítógép



13. ábra

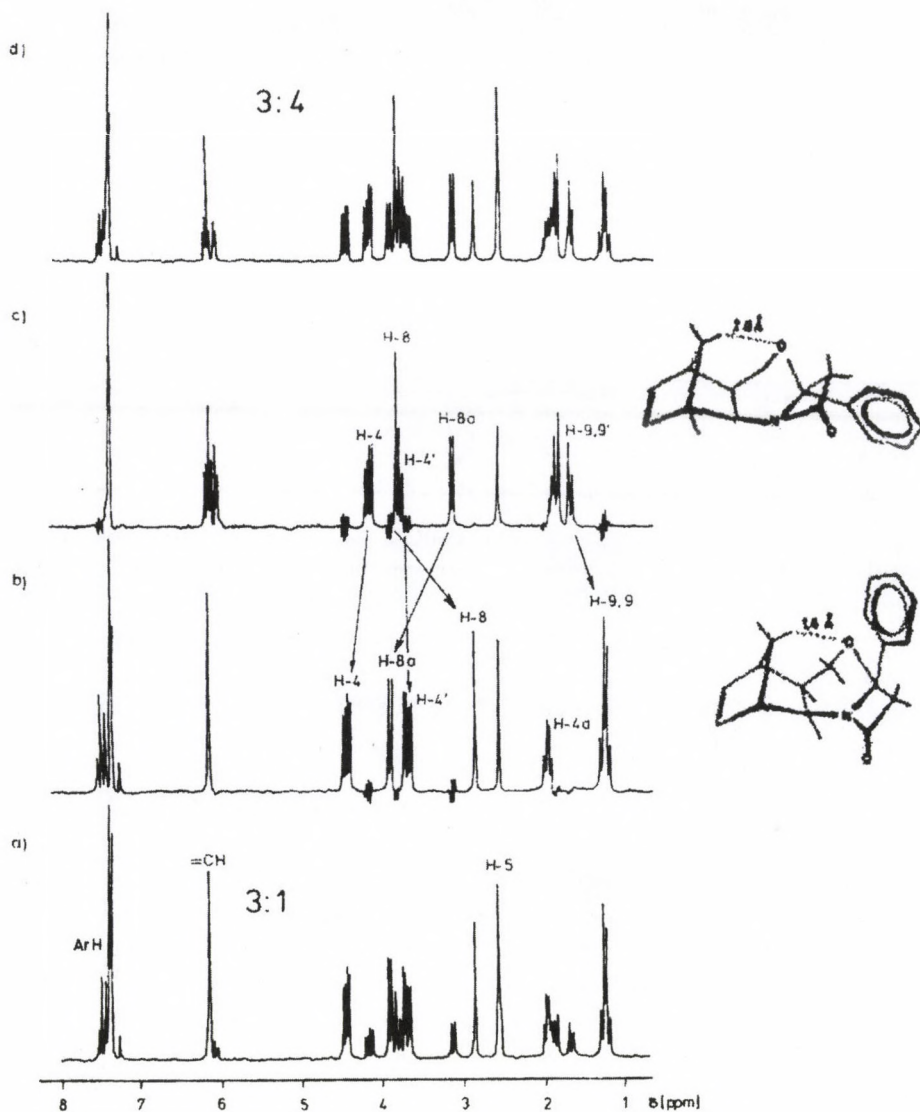
segítségével egyik spektrumot kivontuk a másikból. A különbségspektrumban (14c ábra) így csak a mellékkomponens jelei maradtak meg, azaz az egyik tiszta izomernek megfelelő spektrumhoz jutottunk. Ugyanezt a műveletet a mellékkomponens egy alkalmas jelével végrehajtva, megkaptuk a tiszta főtermék spektrumát is (14b ábra). Ezek után már gyerekjáték volt megállapítani, hogy a főtermék a **15** szerkezetű diasztereomer, miután ennek spektrumában kisebb eltolódású az áthidaló metilénjel. [16]

c) A számítógép nyújtotta lehetőségek felhasználása: spektrumszimuláció

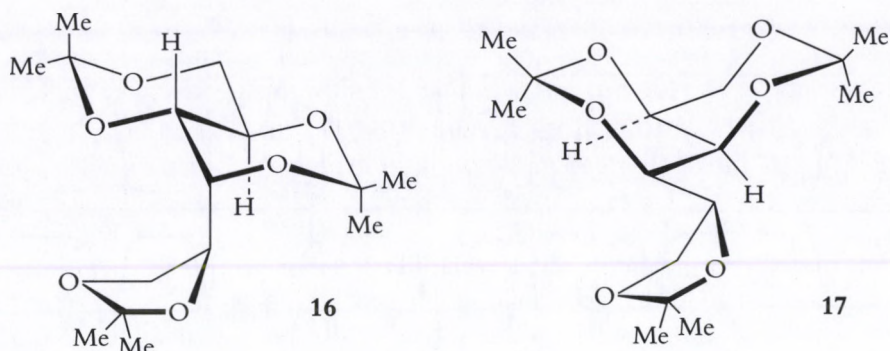
A számítógép lehetővé teszi, hogy tetszőleges, maximum tíz spinből álló rendszerek NMR spektrumát a kvantummechanikai formulák felhasználásával előállítsuk, s iterációs úton a kísérleti spektrumhoz közelítsük. Jó egyezés esetén az elméleti spektrumhoz tartozó paraméterkészlet (kémiai eltolódások és csatolási állandók) a kísérleti spektrumot meghatározókkal egyezik.

A GYKI-s években leggyümölcsözőbb együttműködéseim szintetikus résztvevője, Kuszmann János barátom kért, mintegy közös kutatásaink utóhangjaként, annak a kérdésnek tisztázására, amelyet a szimulációval megoldott szerkezetkutatósi feladatok példajaként mutatok be:

Az 1,3;2,4;5,6-triizopropilidén-szorbit előállításakor a 15. ábrán bemutatott két szerkezet keletkezésére van lehetőség. Miután a 16 diasztereomerben a dioxángyűrűk a stabilisabb *transz* anellációban vannak, s e vázhoz



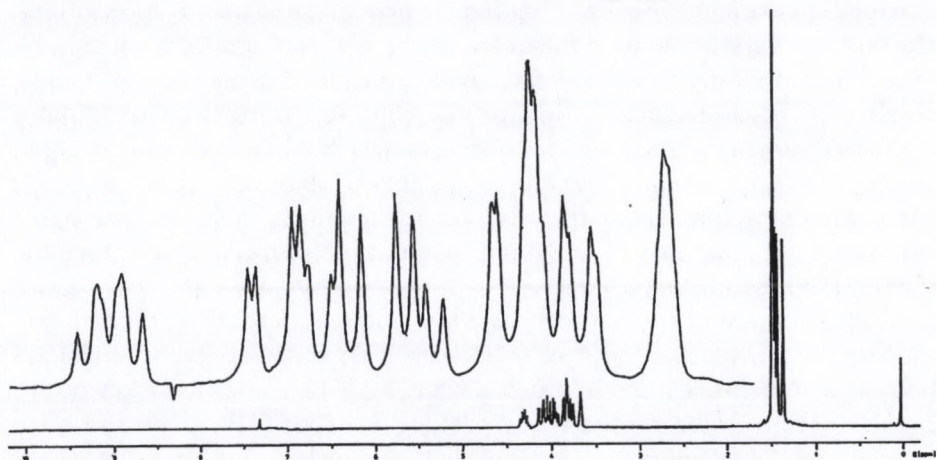
14. ábra



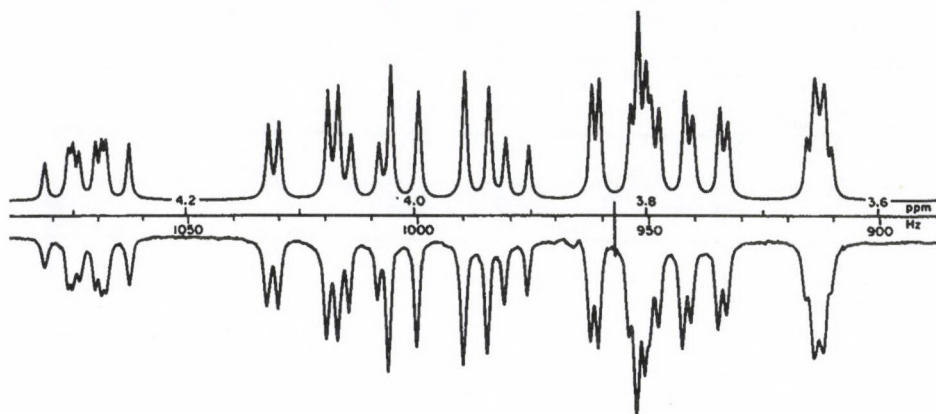
15. ábra

a nagy térigényű dioxolángyűrű *kváziaxiálisan*, tehát a szterikusan kedvezőtlenebb helyzetben kapcsolódik, míg a **17** izomerben a váz *cisz*-anellált, vagyis energetikailag kedvezőtlenebb, viszont a nagy térigényű dioxolán szubsztituens *kváziekvatoriális*, alig van energiakülönbség a két mérlegelendő szerkezet között, s nem lehet jóslásokba bocsátkozni, hogy melyik keletkezése várható inkább.

A Karplus-relációt felhasználva a kérdés könnyen tisztázható: az anellációs hidrogének diéderes szöge **16** esetén 180° , **17**-ben 60° , tehát a két hidrogén csatolási állandója előbbi izomerben várhatóan kb. 12 Hz, míg utóbbiban < 6 Hz. Az ^1H -NMR spektrumban (16. ábra) a vázhidrogének bonyolult, kis tartományban összezsúfolódott, részben átfedő multiplettek-



16. ábra



17. ábra

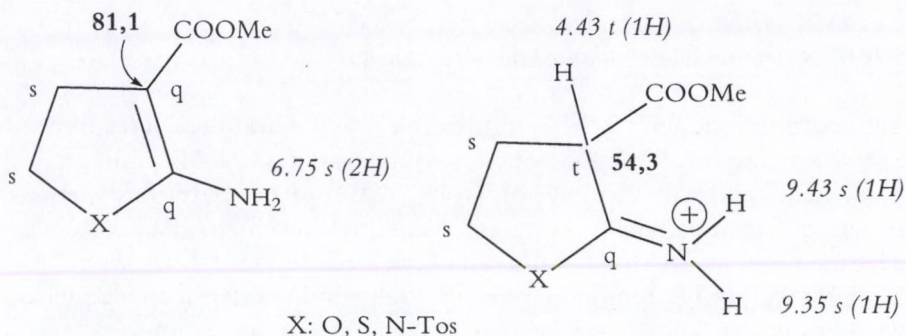
ből álló jelrendszeréből azonban nem állapítható meg biztonsággal a kérdéses csatolási állandó értéke. A kinagyított jelrendszerből mindössze az iteráció kezdő értékkészlete számítható ki.

A paraméterek változtatásával sikerült elérni a kísérleti és számított spektrumok szinte tökéletes egyezését (17. ábra), s az utóbbihoz tartozó adatkészletben megtalálható a mindent eldöntő csatolási állandó pontos értéke is. [17]

d) Új NMR-méréstechnikák alkalmazása: ^{13}C -NMR: DEPT

A nagy teljesítményű NMR-készülék nemcsak a rutinspektrumok minőségjavulása és a számítógép kínálta lehetőségek révén, de egész sor új méréstechnika hozzáférhetővé válásával is gazdagította a szerkezetkutató fegyvertárát. A '80-as években rutinná váló eme új és a normálspektrumokból származó információkat megsokszorozó mérési módszerek közül e helyen kettő említésére van csak lehetőség. Ezek közül egyik a DEPT-mérés, amely ma már szinte elmaradhatatlan kiegészítése a rutin ^{13}C -NMR spektrumoknak, és a spektrumvonalakért felelős szén rendűségének megkülönböztetésére kínál lehetőséget.

Lényege, hogy a hidrogénmagok jelintenzitás szempontjából kedvezőbb megoszlása a kvantumállapotok között alkalmas pulzusszekvenciával átvihető a szénmagokra (polarizáció-transzfer: a DEPT mozaikszó két utolsó betűje utal erre). Ez a módszer eredetileg a ^{13}C -NMR spektrumokbeli rosszabb jel-zaj viszony javítását szolgálta, de a szénatomok rendűségének meghatározására is alkalmas. A jelintenzitás-növekedés mértéke ugyanis a



18. ábra

detektálás fázisának függvénye, és a fázisfüggés eltérő az eltérő rendű (primer, szekunder és tercier) szénatomokra. Ezt kihasználva, a legelterjedtebb mérési változatban olyan ^{13}C -NMR spektrumok regisztrálhatók, méghozzá a normál mérésidőnél rövidebb idő alatt, amelyekben a CH_3 és CH szének jele a szokásos abszorpciós maximumként, a metilén széneké emissziós (negatív) csúcsokként jelentkeznek, a kvaterner szének vonalai pedig hiányoznak a DEPT-felvételről. A DEPT-spektrum nemcsak a hozzárendelésekben nagy segítség, de szerkezetkutatói problémák megoldását is segítheti. Ennek illusztrálására szolgálhat az alábbi példa.

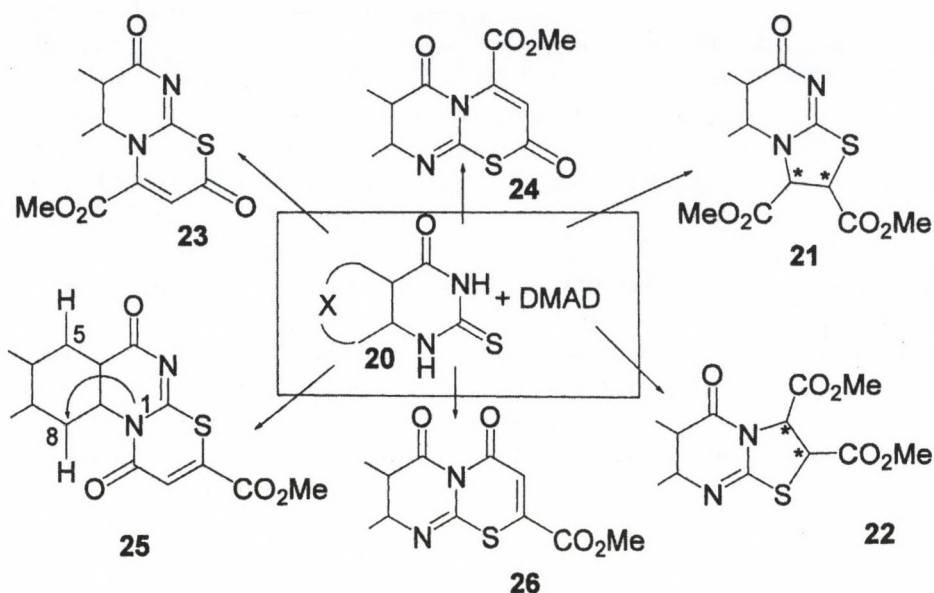
Külföldi együttműködéseim legtermékenyebbike a bonni egyetem Szerves- és Biokémiai Intézetével, s ott Heinrich Wamhoff professzorral alakult ki, s tart immár több mint három évtizede. Első közös publikációm [18] az ő témájával, a β -enamino-észterekkel kapcsolatos IR-spektroszkópiai vizsgálatokról készült, de e vegyületek szerkezetfelderítése számos további közleményünknek [pl. 19, 20] is tárgya.

A β -enamino-észterek képviselői a 18-típusú vegyületek (18. ábra), amelyek kémiai reakcióinak értelmezéséhez szükséges volt tisztázni, hogy savas közegben milyen protonált formában vannak. E vegyületek DEPT-felvételét kloroformos és trifluór-ecetsavas oldatban elkészítve, megállapítottuk, hogy C-protonálás (19) történik. A $\text{X} = \text{N}$ -tozil származék 81,1 ppm-nél jelentkező C-3 vonala a kloroformos oldatban készült DEPT-felvételről hiányzik, jelezve e szén kvaterner jellegét, míg savas közegben megjelenik egy új, tercier szénatomtól eredő vonal 54,3 ppm-nél, ami egy CH-csoport előfordulását bizonyítja.

e) Új NMR-méréstechnikák alkalmazása: 2D-HSC
(*HMQC*, heteronukleáris sifikorrreláció) – „jeltársítás”

A két- és többdimenziós NMR-módszerek elterjedése új fejezetet nyitott meg e tudományterület fejlődésében, s többek közt az NMR biológiai és orvosi alkalmazásainak kiindulópontjává vált. E roppant méretű és jelentőségű terület legvázlatosabb ismertetésére sincs mód ezen előadás keretében, s ezért meg sem kíséreltem. Mindössze egyetlen alkalmazás felvázolásával remélem érzékelhetővé tenni a benne rejlő felbecsülhetetlenül gazdag lehetőségeket, amit a kémiai szerkezetek kutatásához nyújt, s amelyek az új NMR-műszer üzembe helyezésével számomra is hozzáférhetővé váltak.

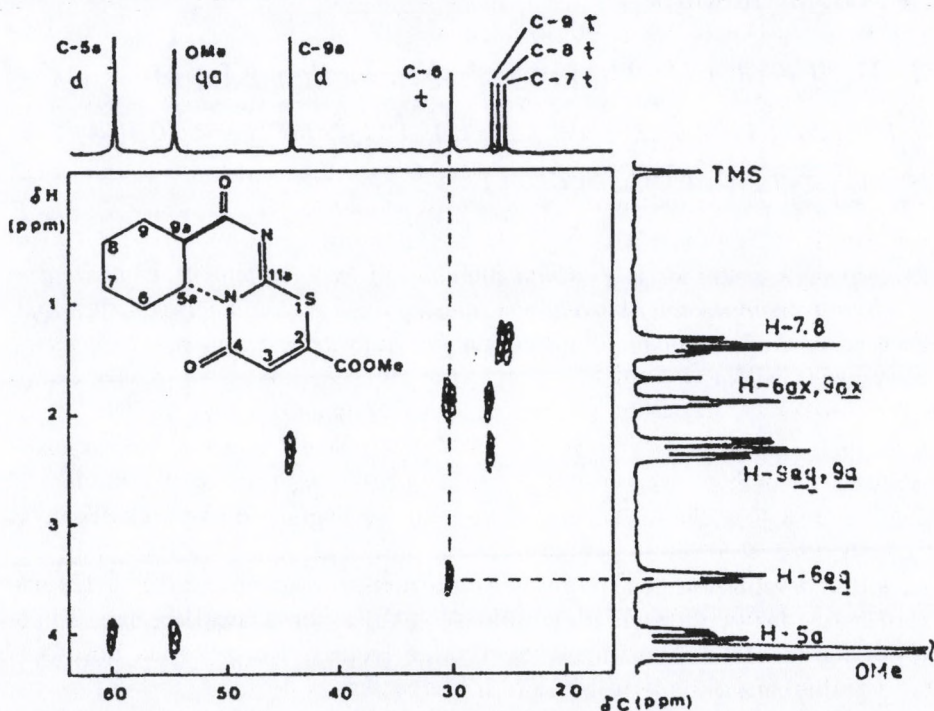
Különböző tagszámú *cisz*- vagy *transz*-anellált cikloalkángyűrűkkel kondenzált pirimidon-tionok (20) cikloaddíciós reakciója acetilén-dikarbonsav-dimetilészterrel egész sor, jelentősen eltérő szerkezetű termékhez vezethet (19. ábra). A DMAD acilezheti valamelyik nitrogént, illetve az SH-tautomer kénatomját, és/vagy a két NH-, illetve az SH-csoportok kö-



19. ábra

zül egy vagy kettő addíciója játszódhat le a hármas kötésre, a 21–26 típusú termékek keletkezése közben. Mind a hat típusnál *cis*- és *transz* anellált izomerek, a *cis*-anellált flexibilis vegyületeknél konformációs egyensúly lehetséges, vagy a két stabilis szék-szék konformáció egyike keletkezhet, a 21 és 22 tiazolingyűrűs származékoknál ezenfölül még négy-négy további diasztereomer is mérlegelendő.

A *cis*-*c*-hexán-anellált konkrét esetben a rutinspektrumok adatai arra mutattak, hogy valószínűleg a tioiminohidrin tautomer SH-csoportjának addíciójával és az amid-(1-es) nitrogén acilezésével képződött 25 termék a kérdéses vegyület. Ennek bizonyítása igen egyszerű az ekvatoriális H-8 atom kémiai eltolódása alapján, amelyet e szerkezetben a koplanáris, közel lévő karbonilcsoport anizotróp hatása jelentősen megnövel. És valóban – a nyolc metilén-hidrogén egyike jelentősen nagyobb kémiai eltolódású jelet ad a többiekénél. Csakhogy – a konformációtól is függően – a H-8 atom nem feltétlenül van egy síkban a szomszédos karbonilcsoporttal, viszont ekkor a H-5 atom kerülhet analóg helyzetbe a vele szomszédos C=O cso-



20. ábra

porttal. Egyértelműen el kellett dönteni tehát, hogy a hét másiknál jóval nagyobb eltolódású metilén-hidrogén az 5-ös vagy a 8-as csoport tagja-e.

A kérdés szén-hidrogén sift-korrelációs (2D-HSC vagy HMQC) mérésrel tisztázható. Ezek olyan kétdimenziós mérések, amikor két merőleges tengely mentén a ^{13}C - és ^1H -NMR spektrumokat regisztráljuk, és keresztcsúcsok jelölik ki az összetartozó szénvonalat, s az illető szénhez kapcsolódó hidrogének jeleit a két spektrumon. Ha egy metilénecsoport két hidrogénje kémiaiilag nem ekvivalens, akkor a 2D-felvételen a metilén-szén-vonalhoz két ^1H -NMR-beli jel, tehát két keresztcsúcs tartozik.

A 25 vegyület négy metilén-szén-vonala közül a C-8 atomé jóval nagyobb eltolódású, mint a másik három, az 1-es nitrogén β -effektusa következtében. Mivel pedig a 2D-felvétel igazolja, hogy a többiekénél nagyobb eltolódású metilén-hidrogén ehhez a szénatomhoz kapcsolódik (20. ábra), a „jeltársítás” a 25 szerkezetet egyértelműen bizonyítja. [21]

„Harmadik nap”

4. ELTE TTK Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék (1992–) – MTA-ELTE Spektroszkópiai Szerkezetkutató Csoport (1999–)

Laborépítés harmadszor is – Oktatómunka: új képzési formák kialakítása – A más intézményekkel tovább folytatott tudományos együttműködések mellett saját kezdeményezésű kutatómunka: fémorganikus vegyületek szintézise és komplex szerkezetvizsgálata

„Kevertem erős, jó italt,
melytől újraéled minden emlék
Mi rég volt, közel lesz újra...”
(Wagner: Az istenek alkonya)

A politikai változásokkal megnyílt számomra az út az egyetem felé, és három évtizedes vendég-előadói működés után előbb másodállásban, 1992-től pedig az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékének vezetőjeként főállásban, oktatói ambícióim is kiélhettem.

A Wagner-tetralógia utolsó zenedrámája, az *Istenek alkonya* sok tekintetben visszatérés, melynek a „Ring” így már az „önmagába vissza-



21. ábra

térő görbe” értelemben is jelképe (21. ábra). A korábbi darabokban megismert „Leitmotiv”-ok, vezérmotívumok a *Die Götterdämmerung*ban töltik be legteljesebben igazi funkciójukat: a zene nyelvén árulkodva a szavakba nem foglalható érzelmekről, lélektani folyamatokról, a drámai események szimbolikus jelentéséről, a felszín alatti összefüggésekről. Számomra is visszatérés ez az időszak az Eötvös Egyetemre, az eredetileg megcélzott pedagógusi pályához, a most már elvárt és előző munkahelyeimen inkább csak eltúrt kutatómunkához, más intézményekkel folytatott tudományos együttműködésekhez.

Oktatói munkám egyetlen mozzanatát szeretném csak említeni: Az egyes szakterületek legkiválóbb, részben egyetemen kívüli intézményekben működő hazai szakembereit megnyerve az ügynek, megszerveztem a

vegyészhallgatók számára a „Szerkezetkutatói szakirányú képzést”, amelynek immár tizedik évfolyamán oktatjuk a legfontosabb nagyműszeres és elméleti szerkezetmeghatározási módszerek elméletét, mérés technikáját és alkalmazásait, laboratóriumi gyakorlatokkal kiegészítve az előadásokat. A nyolc kollokvium, egyenként heti 2 órás, egy féléves kurzusok anyagából és két, heti 4 órás, egy féléves laborgyakorlat garantálja, hogy a nagy energiájú, optikai, rádió és tömegspektroszkópiák, diffrakációs módszerek, az alkalmazott kvantumkémia, elválasztástechnika és molekulagrafika legfontosabb elméleti és gyakorlati ismereteit magas színvonalon, korszerű és összehangolt, egymásra épülő és a graduális és posztgraduális képzésbe egyaránt beilleszkedő tananyagblokk formájában sajátíthassák el a hallgatók és doktoranduszok.

FEFA- és OTKA-pályázataimmal immár harmadszor sikerült felépítenem egy hazailag a legkorszerűbb műszerekkel felszereltek közé tartozó, nagyműszeres szerkezetkutató laboratóriumot, amelyben egy-egy FT-IR, 500 MHz-es FT-NMR és egy tömegspektrométer szolgálja a Kémiai Tanszékcsoport kutatómunkáját. Megszerveztem a laborok munkarendjét, s biztosítottam a zavartalan működés feltételeit.

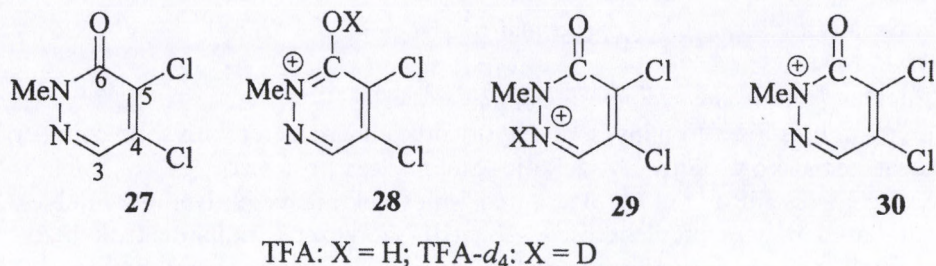
Tanszék- és laborvezetői és oktatási feladataim ellátása mellett, amennyire erőmből és az időből tellett, folytattam szerkezetkutató munkámat, tudományos együttműködéseimet más intézményekkel.

Szerkezetfelderítéssel együttműködések más intézményekkel

a) SOTE, Orvosi Vegytani Intézet

A „csúcsműszer” (500 MHz-es NMR-készülék) nyújtotta lehetőségek kiaknázása: a protonálás helyének meghatározása piridazinokban $C(T_1)$ -méréssel. Együttműködéseim közül két értelemben is „visszatérés” az 5,6-diklór-N(1)-metil-piridazin-6-on (27) bázikus centrumának meghatározása. Visszatérő partnerem a „témagazda”, Mátyus Péter professzor, egykori GYKI-beli kollégám, másrészt a probléma megoldására használt ötlet, a deuterálás, amit egykor – legelső külföldön megjelent cikkemben – intra- és intermolekuláris hidrogénhidak megkülönböztetésére már felhasználtam. [6]

A protonálás helyének meghatározása a 27 piridazinonban kinetikai szempontból fontos. Elvileg három ponton, az oxigénen (28) vagy a nitrogénnek valamelyikén (29 és 30) protonálódhat a molekula (22. ábra). Az en-



22. ábra

nek eldöntésére felhasznált ötletemnek az a lényege, hogy a hidrogént de-
utériumra cserélve, a közeli szénatomok T_1 spin-rács relaxációs ideje elmé-
leti okokból (a relaxációs mechanizmusára vonatkozó elméleti meg-
gondolások alapján) jelentősen megváltozik, s a változás mértéke igen
érzékenyen függ a szén és a proton/deuteron molekulán belüli távolságától.
A $H \rightarrow D$ csere – TFA helyett TFA- d oldószert használva – egyszerűen
megoldható, s így az $XH^+ \rightarrow XD^+$ (X: O, N) csoport a molekulán belül lo-
kalizálható. [22] Ekként egyértelműen eldönthető volt, hogy az elvileg
szóba jövő 1-es, illetve 2-es helyzetű két nitrogén és a 6-os karbonil oxigén
közül – a kvantummechanikai számításokkal is összhangban – az oxigén
a legbázikusabb: savas közegben O-protonálás játszódik le, s **28** kation
keletkezik. A legnagyobb mértékű (66%) változást ugyanis a C-6-os, a va-
lamivel kisebbet (50%) a C-5 atomon tapasztaltuk, míg a többi szénnél
nem észleltünk jelentős eltérést (1. táblázat). A **29** szerkezetnél a C-4, a
kémiailag is valószínűtlen **30** esetén C-6 mellett a metil-szén T_1 értéke
kellene, hogy jelentősen megváltozzék. [22]

1. táblázat

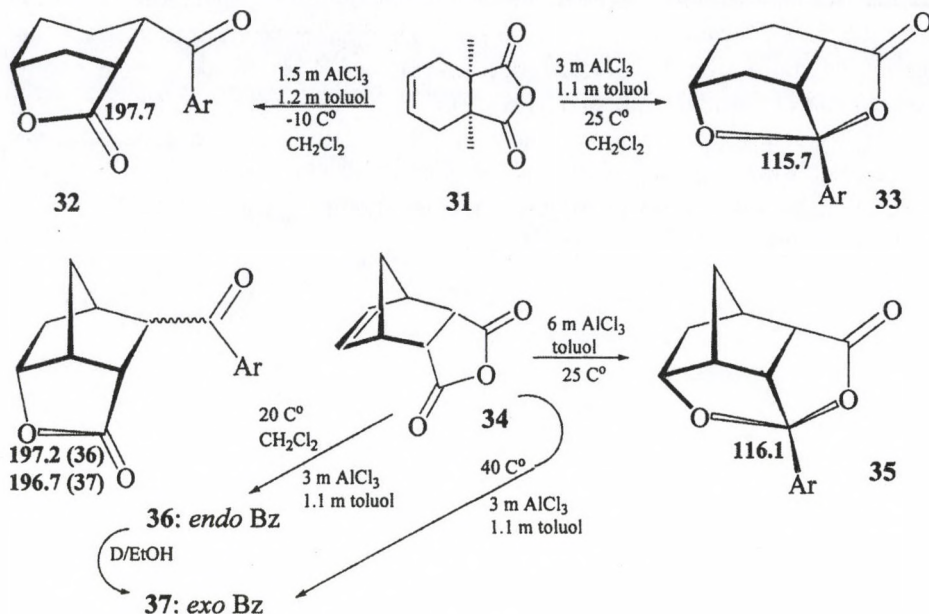
Szénatom száma	T_1 (^{13}C) spin-rács relaxációs idő [s]			
	T_1		ΔT_1	
	TFA	TFA- d_4	s	%
C-3	2,5	2,3	-0,2	9
C-4	73	80	7	9
C-5	115	228	113	50
C-6	48	140	92	66
CH_3	6,9	6,8	-0,1	1,5

b) Szegedi Egyetem, Gyógyszerkémiai Intézet

Váratlan lakton-ketoacetal típusú kalickaszerkezetek

Legrégibb és legeredményesebb együttműködésem keretében több mint öt tucat közös közlemény társszerzője, Stájer Géza professzor, és munkatársa, Szabó József állította elő azokat a már ismertnek hitt vegyületeket, amelyek váratlanul más és meglehetősen szokatlan szerkezetű molekuláknak bizonyultak, s amelyek szerkezetigazolását itt röviden vázolni szeretném.

A *cisz*-ciklohex-4-en-1,2-dikarbonsav-anhidrid (**31**) AlCl_3 -os reakciója toluolban az irodalom szerint a **32** laktonhoz vezet, amit röntgendiffrakciós vizsgálat igazolt (23. ábra). A leírt úton reprodukált termék azonban a spektrumadatok szerint a **33** ketoacetal-lakton típusú furcsa kalickavegyületnek bizonyult. Preparatív partnereim kételkedve fogadták ezt az eredményt, és a **34** savanhidridból kiindulva is végrehajtották az analóg reakciót, melynek terméke ismét a **33** molekulával analóg **35** kalickavegyületként képződött. Ezt az „acetal”- (-O-C-O- típusú kvaterner sp^3) szén jele (115,7, illetve 116,1 ppm-nél) egyértelműen igazolta, mivel a megfelelő keton-szén-vonal 200 ppm közelében jelentkezett volna (**32** megfelelő vonala pl. 197,7 ppm-nél van). [23]



23. ábra

A kétségbe vont szerkezet körüli bizonytalanság tisztázására Stájer és Szabó gondos vizsgálatokba fogott, s ezek során kiderült, hogy a reakciókörülmények – az AlCl_3 , és a toluol mennyisége, a hőmérséklet, sőt a reagensek elegyítési sorrendje – is befolyásolják a termék szerkezetét, és megfelelő körülmények között a leírt **32** molekula, a norbornén-vázas anhidridből pedig az analóg **36** (*endo*) vegyület, illetve utóbbi *exo*-analógja, **37** is előállítható. A **36** *endo* izomer melegítéssel etanolban **37**-té izomerizálható. [23]

Saját kezdeményezésű kutatás az MTA–ELTE Spektroszkópai Szerkezetkutató Csoportban

Ferrocén-szubsztituált heterociklusok szintézise, szerkezet-felderítése és komplex spektroszkópai vizsgálata

Az MTA azzal tisztelt meg, hogy 1999-től vezetésemmel tanszéki kutatócsoportot létesített. Az egyszemélyes MTA–ELTE Spektroszkópai Szerkezetkutató „Csoport”, melynek vezetője vagyok, ám tagja nem, bár szerény keretek között, de mégis lehetővé teszi, hogy aktív pályafutásom utolsó éveiben végre magam választotta kutatási témán is dolgozhassam. Kutatói működésem eddigi négy évtizede a mások témáiban való közreműködés jegyében telt el. Ezt nem panaszként említem, mert szívesen vállaltam ezt a szerepet, sőt missziónak tekintettem, hogy a mostohán műszerezett laborokban, kellő spektroszkópai tapasztalatok híján hátrányban lévő szintetikus kollégáimnak segítsek kutatási problémáik megoldásában. Ráadásul többnyire sikerült a legkülönbélebb szerkezetfelderítési kérdések megoldása kapcsán megtalálni a kutatói ambícióimat is kielégítő, elméleti vonatkozásokat, a partner által nem is sejtett összefüggéseket feltáró igényes és az igényelnél jóval mélyebbre hatoló, az eredményekhez érdemben hozzájáruló, alkotói szintű közreműködés lehetőségét. De azért mindig élt bennem a vágy egy önálló téma művelésére, ahol a spektroszkópus szempontjai eleve ott szerepelnek a projekt fő céljai között, s nem a partnertől függ, hogy ezek a szempontok érvényre jutnak-e a kutatásokban.

Két éve elérkezett e vágyam beteljesülésének pillanata, s tán kissé készületlenül is ért a lehetőség, hogy valamilyen konkrét problémát önálló, saját kezdeményezésű kutatásaim tárgyául válasszak. Az *Istenek alkonyából* vett mottó utal választásom indítékaira.

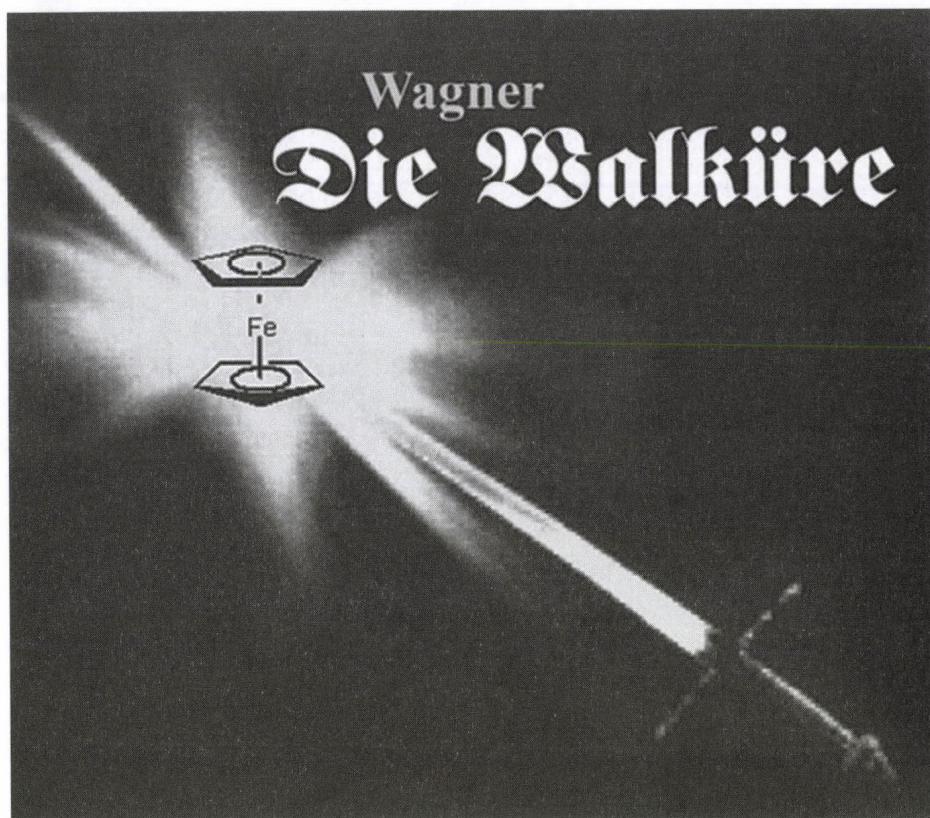
A ferrocén mint bűvópatak bukkant fel újra meg újra az általam vizsgált vegyületek között, és első találkozásunk óta vonzott különleges szendvics-szerkezetével, szimmetrikus felépítésével, érdekes flexibilitásával, s mind-

ezen tulajdonságainak spektrumokbeli tükröződésével, változásaival a származékokban, s a kihívással e jelenségek elméleti értelmezésére. A két ciklopentadienil gyűrű közé beékelődő vas és Siegmund kőrisfába ékelt kardja, „Nothung, a vas” újabb analógia, újabb kapocs az előadásom keretétül választott Ringhez (24. ábra).

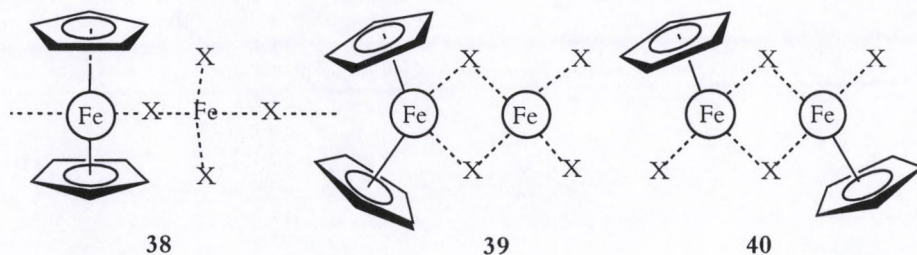
a) Előzmények: GYKI (1969)

Ferriciniumsók szerkezetvizsgálata IR spektroszkópiával

Meggyőződésem, hogy a tudományos együttműködés a teniszhez hasonlitos. Utóbbi akkor élvezetes látvány, előbbi pedig akkor sikeres, ha utóbbit hasonló képességű és stílusú játékosok játsszák, előbbit pedig egymást egyenrangúnak elfogadó, egymás szempontjait kölcsönösen figyelembe



24. ábra



25. ábra

venni kész partnerek folytatják. GYKI-s éveim ilyen ideális, s ezért legeredményesebben együttműködő partnere kedves barátom, a hazai szénhidrátkutatások egyik legelső szaktekintélye, a már többször is említett Kuzsmann János professzor volt. Ő állított elő egy gyári megbízása keretében ferricíniumsókat, amelyek szerkezete akkor, a '60-as években még viták keresztüztüzében állt.

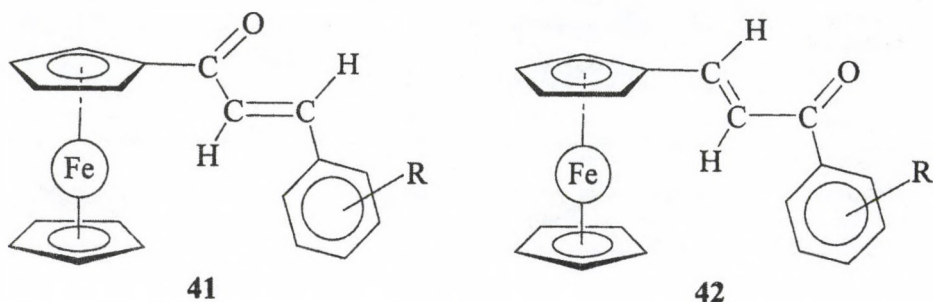
A 38–40 dimer, illetve polimer szerkezetek (25. ábra) között kellett és sikerült is választanunk. Csoportelméleti alapon, az IR-spektrumok elméleti értelmezésével bizonyítottuk a ma már triviális, akkor még vitatott, s a vas körül tetraéderes 39 szerkezetet, amelyben a Cp-Fe szendvicskötések megmaradnak, de nem kollineárisak, mint magában a ferrocénban. [24]

b) Előzmények: MTA-KFKI (1990)

Kalkonanalóg ferrocének szerkezetvizsgálata

Több, mint két évtized múltán találkoztam ismét ferrocénszármazékokkal. Egy nagydoktori értekezés bírálata kapcsán, a bírálatba foglalt javaslataim nyomán létesült tudományos együttműködés a nem sokkal később tragikus hirtelenséggel elhunyt Csatóné Nagy Ágnessel, kalkonanalóg ferrocének szerkezetvizsgálata céljából.

Csatóné a 41 és 42 szerkezeti izomer kalkonok *orto*-, *meta*- és *para*-helyzetben eltérő elektronegativitású szubsztituensekkel helyettesített sorozatait (26. ábra) tanulmányozta Mössbauer-spektroszkópiával, illetve ciklikus voltammetriával, s az ő következtetéseinek alátámasztására és kiegészítésére, elsősorban a konjugációs és konformációs (*syn-anti* egyensúlyi) viszonyok tisztázására végeztük el e sorozatok szisztematikus NMR-vizsgálatát. [25, 26] E munka hirtelen és váratlan félbeszakadtát okozta Csatóné és nem sokkal később szintetikus együttműködő kollégánk, Márton József elhunyt.



26. ábra

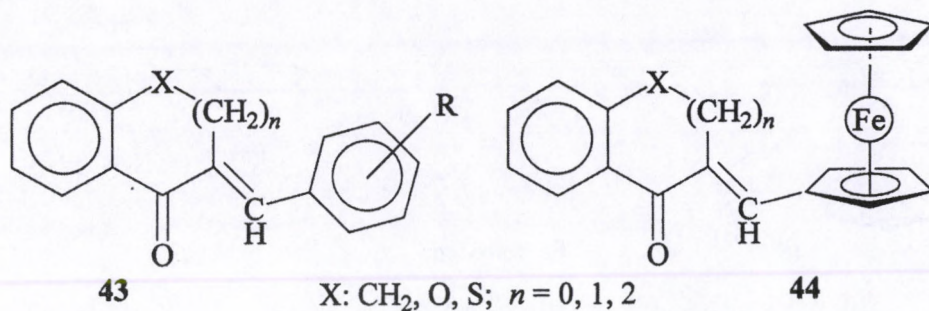
Amidőn saját kezdeményezésű kutatásaim témájául a ferrocénkémiát választottam, a várható kémiai, spektroszkópiai és hatástani érdekességek mellett, érzelmi – nosztalgikus és kegyeleti – okai is voltak e döntésnek. Erre is utal a *Die Götterdämmerung*-ből választott mottó, amelynek egyik legcsodálatosabb része, a halála előtt egész életére visszaemlékező Siegfried elbeszélése fiatalságáról.

c) Együtműködések: POTE (1999)

Arilidén-benzociklanonok szintézise és szerkezetvizsgálata

Az egyetlen fős kutatócsoport szerény keretein témámhoz önként csatlakozó partnerekkel igyekeztem tágítani. Perjési Pállal, a POTE docensével sok év óta dolgozunk együtt. Korábban én kapcsolódtam be az ő kutatásaiba szerkezetkutatóként, két éve ő vállalkozott arra, hogy preparatív feladatokat vállaljon ferrocénkutatásaink keretében.

Az általa előállított arilidén-benzociklanonok (43) sorozatain végzett szisztematikus vizsgálatok fő célja a szerkezet, közelebbről a gyűrűkonformáció és az enonrészletbeli delokalizáció (konjugáció) szubsztituensfüggésének tanulmányozása és e biológiailag aktív vegyületekben a kémia szerkezet és a biológiai hatás közötti kapcsolatok felderítése volt. [27, 28] Ezek néhány ferrocénanalógját (44) készítette el számunkra Perjési, spektroszkópiai modellként (27. ábra). Természetesen az is érdekelt bennünket, hogy az arilcsoport ferrocénre cserélése hogyan hat a térszerkezetre, az elektroneloszlásra és a biológiai aktivitásra az arilidén-analógokhoz képest, s az is, hogy a benzociklanonrész hogyan befolyásolja a ferrocénrészlet szerkezetét, kötésviszonyait és tulajdonságait. [29]



27. ábra

d) Együttműködések: Bonni Egyetem, Szerves és Biokémiai Intézet (2000)

Ferrocenilidén-oxazolonok szintézise és szerkezetvizsgálata

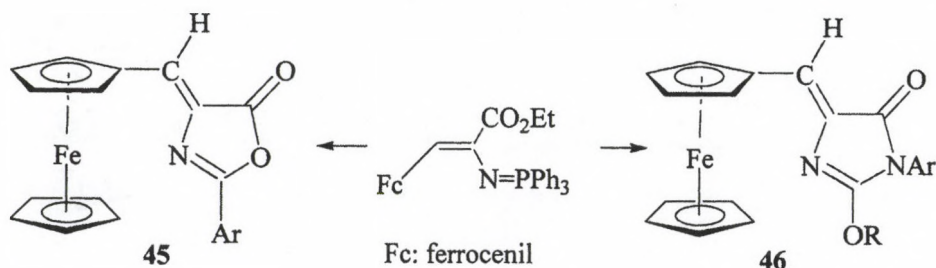
A ferrocén-témához csatlakozó másik preparatív partnerem Wamhoff professzor, akivel a β -enamino-észterek, uracilok, nukleozidok, s más heteroggyűrűs vegyületek vizsgálata kapcsán, mint fentebb érintettem, több évtizedre visszatekintő eredményes együttműködésben állunk. Perjési Pálhoz hasonlóan ő is vállalta, hogy szintézisekkel bekapcsolódik a mi kutatási programunkba.

E közös munka első lépéseként, [30] egy német–magyar OMFB–TÉT projekt keretében doktoranduszom, Túrós György az ő irányításával és az ő laboratóriumi tapasztalataikat felhasználva állított elő Bonnbán ferrocenilidén-oxazolinokat (**45**) s ezek további reakciók kiinduló vegyületeiként hasznosítható származékait (**46**) (28. ábra). Ez a munka jelenleg is folyik, s még ez évben két munkatársam utazik tanulmányútra Bonnba, és szó van német doktoranduszok és promoválók bekapcsolódására is a közös kutatásokba.

e) Saját kutatásaink

A formil-ferrocén hidrazonjainak cikloaddíciós reakciói és szerkezetvizsgálata

Harmadszor is hivatkozom az e pont elején idézett mottóra, annak kapcsán, hogy a saját munkáink közül elsőként említendő résztéma két szállal is kötődik egykori legelső együttműködő partneremhez, néhai Körmeny Károly barátomhoz, aki első tudományos közleményem első szerzője. [31] Ő kezdeményezte ugyanis a ftalazinonokhoz fűződő vizsgálatokat az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén, s a ftalazinonok és aza-analógjaik azok a



28. ábra

heterociklusok, amelyekkel, mások mellett, a címben szereplő hidrazonokat előállítottuk.

A Körömendyhez kötődő másik szál közös tanítványunk, korábban együttműködő partnerem, jelenlegi munkatársam, Csámpai Antal docens, aki a szintetikus munka közvetlen irányítója.

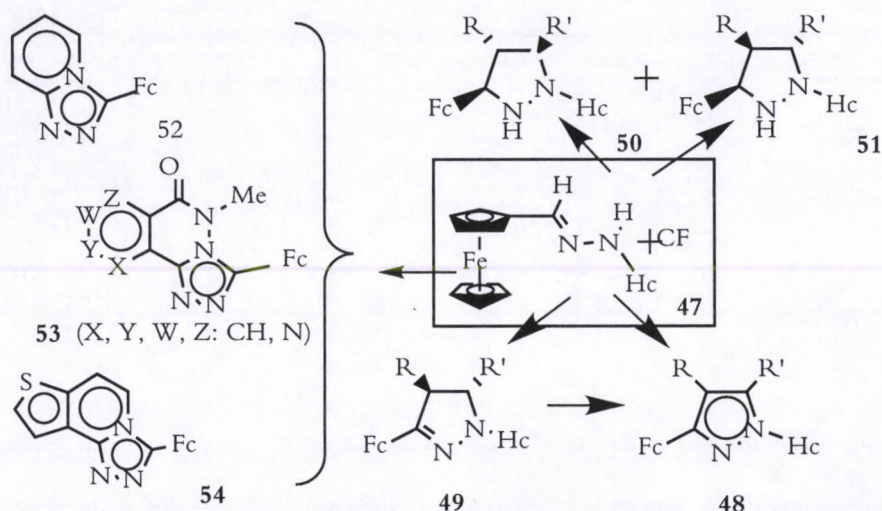
Doktoranduszom, Abrán Árvácska az ő vezetésével állította elő [32] a 47 típusú hidrazonokat (29. ábra), amelyek cikloaddíciós reakciói DMAD-al, malein- és fumársav-dietilészterrel, illetve nitrosztirollal érdekes és változatos termékeket eredményeztek. [33, 34]

A heterociklustól, a ciklofil partnertől és a reakciókörülményektől függően heteroaromás pirrolvegyületeket, nitrosztirollal a fenil-szubsztituens helyzetét tekintve regioizomer nitro-eliminációs termékeket (48), sztereoegységes pirrolingyűrűs vegyületeket (49), illetve diasztereomer pirrolidin-gyűrűs izomer keverékeket (50, 51) nyertünk.

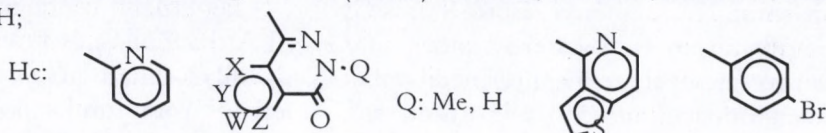
Fenti vegyületek mellett, oxidatív intramolekuláris gyűrűzárással, a kiinduló heterociklussal kondenzált ferrocénhelyettesített triazolszármazékok (52–54) is keletkeztek. Ez utóbbi termékek képződésekor a ciklofilek nem épülnek be a molekulába, de a reakció csak jelenlétükben játszódik le: a ciklofilek nélkül nincs gyűrűzáródás!

A termékösszetételt illetően (hogyan tudniillik a felsoroltak közül melyek, s milyen arányban keletkeznek) gyökeres eltéréseket tapasztaltunk az 53-típusú, s a nitrogént más-más helyzetben tartalmazó vegyületeknél. A reaktivitásbeli különbségeket az intermedierek relatív stabilitásával értelmeztük, melyeket fél-empirikus kvantumkémiai számításokkal határoztunk meg. [34]

A telített és részben telített heteroaromás gyűrűt tartalmazó származékokban a ferrocén rész forgása gátolt, amit dinamikus NMR-vizsgálatokkal igazoltunk. [33, 34]



R, R': COOMe, NO₂, Ph, CF(ciklofil): DMAD, Fumársav, Maleinsav, Nitrosztin H;



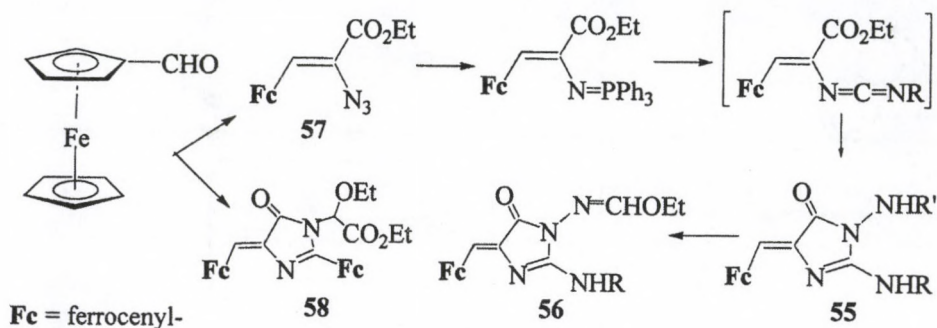
29. ábra

f) Saját kutatásaink

Ferrocenilidén-imidazonok szintézise, szerkezetigazolása és spektroszkópiai tulajdonságaik tanulmányozása

Túrócs György a Bonnban elkezdett munkát folytatva *N*(1)-alkil/aril-amino-2-aril/ar-alkilamino-ferrocenilidén-imidazonokat (55), majd ezek *N*-etoxi-metilidén-származékait (56) állította elő, [35] amelyek további gyűrűzárását tervezzük, több-nitrogént tartalmazó adeninrokon hetero-biciklusokká (30. ábra), és amelyektől előnyös élettani hatásokat remélünk.

Az intermediereként előállított ferrocenilidén-azido-ecetsav-etilészter (57) mellett, melléktermékként egy érdekes, két ferrocénrészt tartalmazó vegyület (58) keletkezett, melynek szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálattal tisztáztuk, és kézenfekvő mechanizmust javasoltunk képződésére. [35]



30. ábra

g) Saját kutatásaink

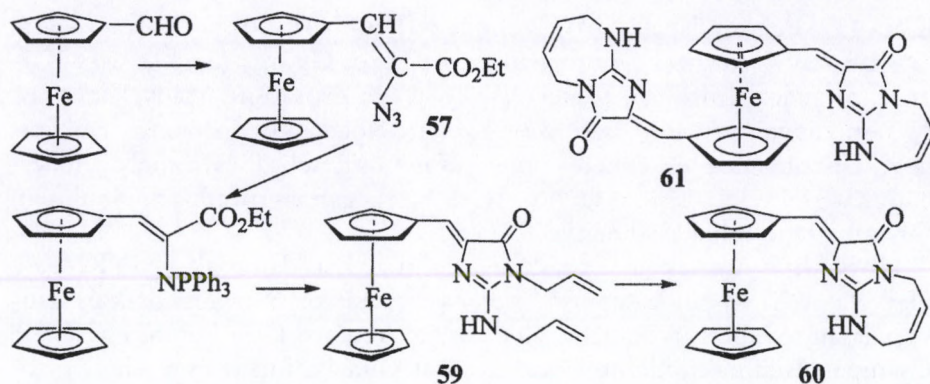
Diazepingyűrűvel kondenzált ferrocenilidén-imidazonok szintézise fémkatalízissal, szerkezetigazolása és spektroszkópai tulajdonságai tanulmányozása

Csámpai Antal kezdeményezésére, Túrós György és két erdélyi vendégkutató, régi barátom és visszatérő vendégem, Gyórfi Attila Zoltán és Lovász Tamás részvételével, az **57** intermedieren át *N*(1)-allil-2-allilamino-ferrocenilidén-imidazolont (**59**) állítottunk elő, amelyből ruténiumkatalizált gyűrűzárással, ún. RCM- (ring closing metathesis) reakcióval **60** diazepin-kondenzált termékhez jutottunk (31. ábra). A mindkét Cp-gyűrűn formilszubsztituált ferrocénből kiindulva sikerült előállítanunk a ferrocén mindkét Cp-gyűrűjén metilidénhíddal összekapcsolva diazepin-kondenzált imidazonrészt hordozó **61** származékát is. [36]

*

E jelenleg folyó munkák felvázolásával elérkeztem a mába, s egyben előadásom végéhez. Hátra van még kedves kötelességem: hogy hálás köszönetet mondjak mindazoknak, akik valamiképp hozzájárultak ahhoz, hogy ma itt székfoglaló előadást tarthassak, s akik így részesei az engem ért megtiszteltetésnek.

Legelőször azokat a középiskolai tanárait, Baránszky Jób Lászlót, Mády Zoltánt, Szalay Imrét és az egyetlen még élő közöttük, Kozma Pétert említem, akik a Rákóczi gimnáziumban nemcsak a természettudományok és a művészetek szeretetére, hanem emberségre, tisztességre, kötelességtudó szorgalmas, alapos, becsületes munkára, a mások teljesítményének elismerésére, tárgyilagos megítélésére, a hagyományok tiszteletére és sok más emberi érték életvitelbeli érvényesítésére neveltek, a leghatásosabb pedagógiai eszközzel: személyes példaadással.



31. ábra

Nagy öröm számomra, hogy egykori professzoromnak, aki bevezetett a spektroszkópia rejtelseibe, átsegített a pályakezdekor támadt nehézségeken, és aki egész pályafutásom során támogatott, Varsányi György professzor úrnak itt is megköszönhetem mindezt. Ő volt és marad számomra a par excellence egyetemi előadó. Tökéletesen felépített, didaktikus, a legapróbb részletekig kidolgozott, érthető, világos és koncentrált előadásai a mai napig is például szolgálnak.

Kutatói pályám négy szakaszának intézetvezetői közül Bruckner Győző és Vargha László akadémikusoknak már nem köszönhetem meg a vendéglátást, illetve a kutatói partnerül fogadást, s ebben kifejezésre jutó bizalmukat a kezdő iránt, de őszinte tisztelettel és nagyrabecsüléssel gondolok vissza rájuk, a kiváló tudósokra, karizmatikus, s ugyanakkor emberi és rokonszenves személyiségekre. Pallos László és Medzihradsky Kálmán professzoroknak, EGYT-, illetve ELTE-béli „szállásadóimnak” az optimális munkakörülmények biztosításáért, meghívásukban is megnyilvánuló bizalmukért, s megtisztelő barátságukért tartozom köszönettel.

Sok tucat tanítvány, doktoráns és közvetlen munkatárs közül csak azokat sorolom föl, akikkel közös publikációink vannak (a közös közlemények száma a nevek után zárójelben szerepel):

Abrán Árvácska (2), Bélai Iván (2), Borbély János (1), Csámpai Antal (9), Csehi Attila (1), Dombi György (2), Dvortsák Péter (4), Fürjes Attila (1), Gilicze Éva (1), Dobrowoskiné Hollós Andrea (1), Horváth Gyula (15), Jerkovich Gyula (3), Kapillerné Dezsőfi Rita (1), Kiss Tamásné (3), Kövesdi István (4), Láng Győző (1), Magyarfalvi Gábor (1), Mányai György (1), †Méhesfalvi Csabáné (8), Mörtl Mária (1), Ósapayné Balogh

Klára (1), Pelczer István (11), Rohonczy János (4), Sótiné Tolnay Márta (5), Tarczay György (1), Tóth Gábor (3), Túrós György (2), Újszászy Kálmán (5), Váczi Imre (1), Vékey Károly (1) és Zsoldosné Mády Virág (1).

Tanítványaimtól sok ösztönzést kaptam előadásaim folytonos javításához, csiszolásához és ekként ismereteim bővítéséhez és elmélyítéséhez. Munkatársaim lelkiismeretes, hozzáértő és szorgalmas munkája nélkül nem folytathattam volna eredményes kutatásokat.

Horváth Gyulának és Újszászy Kálmánnak, utódaimnak a GYKI-ban, illetve az EGIS-ben, köszönöm, hogy vezetésükkel fennmaradtak és színvonalasan továbbműködtek az általam létesített szerkezetkutató egységek. Csámpai Antalnak önkéntes csatlakozását kutatásaimhoz és a jelenleg folyó szintetikus munka szakszerű és ötletgazdag, önálló irányítását köszönöm. Mindhárman egyben a velem közösen legtöbbet publikáló munkatársaim közé tartoznak, Pelczer Istvánnal és a tragikusan fiatalon elhunyt Méhesfalvi Csabánéval együtt. Technikusaim közül Csákvári Béláné egy évtizeden át, Fürjes Attila pedig több mint 20 évig volt megbízható, nagy munkabírási, igen tapasztalt és lojális segítője munkámnak, akik hűségesen követtek a GYKI-ból az EGYT-be, s kitartottak mellettem a nehéz időszakokban is.

Szerkezetkutatással foglalkozó pályatársaim többségét a tanítványok között már felsoroltam, azokat is, akik vendégkutatóként vagy belföldi ösztöndíjasként nálam ismerkedtek meg az IR- és/vagy NMR-spektroszkópiával. Többi szerkezetkutató társszerzőm névsora még így is elég hosszú maradt:

BME: Láng László (7), Varsányi György (9), CHINOIN: Böcskei Zsolt (10), Horváth Gábor (1), ELTE TTK: Ruff Ferenc (7), Vajda Miklós (1), Vértés Attila (1), GYKI: Ullrich Ede (1), MTA-KKKI: Argay Gyula (14), Gácsné Baitz Eszter (1), Fülöp Vilmos (1), Holly Sándor (8), Kálmán Alajos (17), Koritsánszky Tibor (1), Mák Mariann (1), Neszmélyi András (3), Párkányi László (3), KLTE: Dinya Zoltán (1), POTE: Földesi András (1), KÖGYO/RG: Bujtás György (1), SOTE: Farkas Mariann (3), VE: Kovács H. Zsuzsa (1) és Szalontay Gábor (2).

Varsányi professzor nemcsak tanáromként, de több közös cikk társszerzőjeként is részese eredményeimnek, mint ahogy Kálmán Alajos barátom is, akinek közös kutatásainkban való részvételét már méltattam. Munkatársam Argay Gyula és a közelmúltban ugyancsak diffrakciós partnerként Böcskei Zsolt szintén több közös dolgozat társszerzője. Holly Sándor barátom nemcsak az *Infravörös spektroszkópia* című könyvünk társszerzője, de ő gyámolította hallgatóként megtett első bátortalan lépéseimet is az IR-szerke-

zetvizsgálat sokszor ingoványos talaján. Láng László az IR-könyv angol kiadásának társszerzője és az ötkötetes IR-atlasz főszerkesztőjeként töltött be jelentős szerepet szerzőtársaim sorában.

Amikor számba vettem szintetikus együttműködő kollégáim, magam is meglepődtem, hogy ha csak a társszerzőket tekintem, akkor is több mint két tucat intézmény közel 300 munkatársát kellene felsorolnom. Ezért alább csak az együttműködő kutatócsoportok vezetőit, illetve legtöbbet velem publikáló tagjait említem meg itt név szerint, és néhány olyan kollégát, akik valamilyen okból kitüntetett szerepet játszottak szakmai életemben, vagy egy intézmény egyedüli képviselői társszerzőim között. De köszönetem szól mindazoknak is, akik név szerint nem szerepelnek az alábbi felsorolásban:

BME: Antus Sándor (1), †Farkas Loránd (1), Lempert Károly (9), Nógrádi Mihály (1), Novák Lajos (1), Nyitrai József (8), Szántay Csaba (3), Zauer Károly (7), *CHINOIN*: Kósa Ildikó (1), *EGYT/EGIS*: Mikite Gyula (3), Pongó László (4), Reiter József (8), *ELTE TTK*: Csákvári Béla (2), Knausz Dezső (6), †Körmendy Károly (16), †Müller Sándor (1), Zsardon Béla (2), *GYKI*: †Horváth Tibor (5), Kasztreiner Endre (8), Kuszmann János (31), †Szilágyi Géza (13), †Toldy Lajos (15), †Vargha László (5), *JATE*: Gera Lajos (5), Hackler László (8), Schneider Gyula (10), *KLTE*: Somogyi László (2), *KOKI*: †Deák Gyula (8), *MTA Izotópiatérkép*: †Márton József (2), Volford János (3), *MTA KFKI*: †Csatóné Nagy Ágnes (3), *MTA KKFI*: Messmer András (1), Hajós György (1), *MTA NÖVIKI*: †Matolcsy György (6), *OÉTI*: Sohár Pálné (1), *POTE*: Hideg Kálmán (6), Perjési Pál (5), Lóránd Tamás (2), *KÖGYO/RG*: Kisfaludy Lajos (3), Lőw Miklós (1), Nemes András (3), *SZEVIKI*: Ocskay György (2), *SZOTE/SZTE*: Bernáth Gábor (126), Fodor Lajos (30), Fülöp Ferenc (43), Kóbor Jenő (7), Stájer Géza (63), †Szabó János (37), *VE*: Heil Bálint (2), *KOLOZSVÁR*: Györfi Attila Zoltán (1), New York: Széll Tamás (4) és *BONN*: Heinrich Wamhoff (16).

Bernáth Gábor, Csátóné Nagy Ágnes, Kuszmann János, Lempert Károly, Perjési Pál és Vargha László kutatásaimbeli különösen gyümölcsöző közreműködésére már kitértem előadásomban, de itt is megismétlem, hogy valamennyi kollégám közül Bernáth professzorral folytattuk a legeredményesebb közös munkát: a társszerzőségével eddig megjelent 126 közlemény publikációs listám kerekén negyedét teszi ki. Termékeny együttműködést folytathattam Deák Gyula, Hideg Kálmán, Matolcsy György, Schneider Gyula, Szilágyi Géza és Toldy Lajos kollégáimmal, illetve az általuk irányított kutatócsoportok tagjaival, továbbá a Bernáth-

tanszék munkatársaival, közülük is főként Fülöp Ferenc, Stájer Géza és Szabó János professzorokkal.

Néhai Körmendy Károly volt az első, aki bizalommal fordult hozzám szerkezet-felderítési problémáival, s vele írtam első tudományos közleményem. Bár csak egyetlen közös cikkünk van, Müller Sándor professzor úrtól sok hasznos tanácsot kaptam a publikációíráshoz, és elméleti kérdések megvitatása kapcsán is sokat tanulhattam tőle.

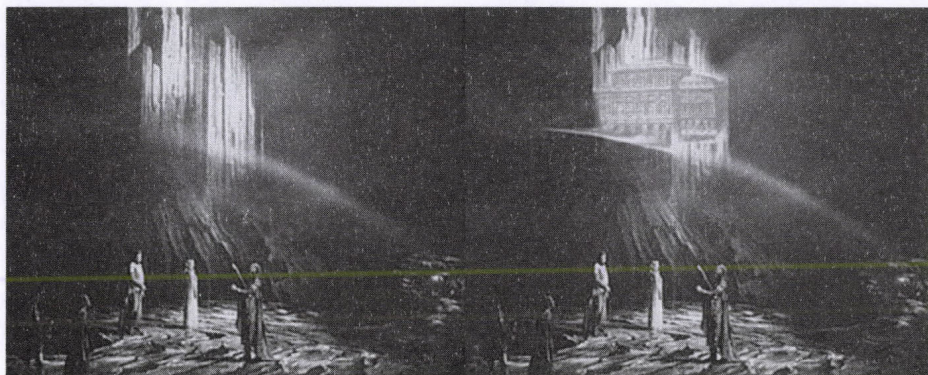
Külföldi partnereim közül Györfi Attila Zoltánt említem, akivel időnként csak nagy nehézségek árán tarthattuk a kapcsolatot, és aki évek óta segíti munkám vendégkutatóként.

Széll Tamás professzor, legelső partnereim egyike, az óceán túlpartján is ragaszkodott közreműködésemhez kutatásaiban, és a nagy távolság, továbbá az éveken át ugyancsak keserves kapcsolattartás ellenére megjelent egy-két közös cikkünk, Amerikába távozását követően is. Heinrich Wamhoff professzorral három évtizede folyik a közös tudományos munka, amely a legutóbbi években különösen intenzívvé vált közös OMFB-TÉT-projektek és témámbeli önként vállalt közreműködése révén.

Valamennyi szintetikus együttműködő kollégámnak, a külön is méltottaknak, a csak felsoroltaknak és név szerint nem is említetteknek egyaránt, azokkal a mondatokkal szeretnék köszönetet mondani, amelyekkel egy nemrég, a Magyar Kémiai Folyóirat felkérésére írott s az utolsó dekádban végzett kutatói tevékenységemet áttekintő cikket zártam:

„E cikk megírására elsősorban az késztetett, hogy így módom nyílt őszinte megbecsülésem és elismerésem írásban is fennmaradó kifejezésére, amit együttműködő pályatársaim iránt érzek, s mindig is éreztem, de csak ritkán nyílt alkalom arra, hogy ezt tudomásukra hozhassam. A szintézist végző kollégáimra hárult a közös munka jóval idő- és fáradság-igényesebb része. Hozzáértő, lelkes és ötletes munkájuk nélkül a szerkezetkutató egy-maga a műszereivel együtt sem ment volna sokra. Mindannyiuktól sokat tanultam, és sok örömet szerzett a közös munka. Köszönet érte!” [37]

Végül családomnak köszönöm a szeretetteljes, békés otthont, ahol mindig bizalom és megértés várt, ahol vigaszt és bátorítást kaptam, ahol kipihenhettem magamat, és új erőt gyűjthettem. Fiamnak az előadás anyaga számítógépre alkalmazását és az illusztrációk kitűnő, s számítástechnikabeli példátlan tudatlanságomat méltán ostromló kritikájával is színesített megszerkesztését köszönöm. Feleségemnek köszönöm, hogy átvállalta a háztartás és gyermeknevelés gondjainak legnagyobb részét, és saját szakmai előrehaladását is alárendelve az enyémnek, állt mellettem, immár több, mint négy évtizeden át. S mindez semmiség ahhoz képest, hogy zokszó nélkül



32. ábra

túrte, viselte el nem kimondottan simulékony természetem. Önöknek pedig azért tartozom köszönettel, mert türelmesen végighallgattak.

Engedjék meg, hogy székfoglaló előadásom egy utolsó, a Ringre utaló parabolával zárjam: Visszakanyarodva a tetralógia előestjéhez, a „Das Rheingold” zárójelenetében az istenek szivárványhídon vonulnak be a Walhallába, az istenek fellegvárába, s a szivárvány, mint tudják, az elektromágneses sugárzás spektrumának látható tartománya. Jómagam is a spektrumokon át jutottam be a tudomány fellegvárába (32. ábra)!

Irodalom

(Sorszám Sohár P. publikációjegyzékében)

1. (–) Sohár P.: *Néhány szteroid infravörös spektrumának értelmezése*. MTA Spektroszkópiai Albizottság, Budapest, BME, 1962. III. 1.
2. (12) Lempert, K., Nyitrai, J., Sohár, P. and Zauer, K.: The tautomerism of 2-methyl-thio-4,4(5,5)-diphenyl-2-imidazolin-5(4)-one: first unequivocally established case of tautomerism in the series of hydantoin derivatives. *Tetrahedron Letters*, 1964, 2679–2684.
3. (13) Lempert, K., Nyitrai, J. und Sohár, P.: Austausch von Alkylmercapto-gruppen in und S-entalkylierungen von S-substituierten Thiohydantoinen. Ein neuer Fall von Desmotropie in der Reihe der Thiohydantoin Derivative. *Tetrahedron Letters*, 1965, 1795–1799.
4. (79) Lempert, K., Nyitrai, J., Zauer, K., Kálmán A., Argay Gy., Duisenberg A. J. M. and Sohár P.: The annular desmotropy of S-methyl-5,5-diphenyl-2-thiohydantoin. *Tetrahedron*, 29, 3565–3569 (1973).

5. (20) Sohár, P. and Varsányi, Gy.: Theoretical interpretation of the OH and NH stretching bands in the associated state showing submaxima in the diffuse absorption background. *Spectrochim. Acta*, 23A, 1967, 1947–1948.
6. (8) Sohár, P., Vargha, L. and Kasztreiner E.: Determination of association features, configuration and number of ring members in anhydro sugar alcohols and their partially deuterated derivative by means of the infrared spectra. *Tetrahedron*, 20, 1964, 647–653.
7. (11) Sohár, P., Varsányi Gy., Vargha, L. and Ocskay, Gy.: Infrared spectra of furyl methyl ketoxime isomers and of their acyl derivatives. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 40, 1964, 431–443.
8. (95) Sohár, P., Ocskay Gy. and Varga, L.: Distinction between syn and anti ketoximes of 2-acyl-furans and their condensed analogues by their NMR spectra. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 84, 1975, 381–384.
- 9a (–) Sohár P.: *Mágneses magrezonancia spektroszkópia*. I-II. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976. 9b (–) Sohár, P.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Vol. I–III. CRC Press Boca Raton, Florida, 1983
10. (77) Sohár, P. and Bernáth, G.: Cyclic amino alcohols and related compounds, VII. *Org. Magn. Resonance*, 5, 1973, 159–160.
11. (149) Sohár, P., Gera L. and Bernáth, G.: Configuration and conformation of Z- and E-N-methyl- and -N-benzyl-2-p-nitro-phenyl-4,5- and -5,6-tetramethylene-tetrahydro-1,3-oxazines. *Org. Magn. Resonance*, 14, 1980, 204–208.
12. (190) Sohár, P., Fülöp F. and Bernáth G.: Configurations and conformations of cis- and trans-N-methyl- and -N-benzyl-4,5- and -5,6-tetramethylenetetrahydro-1,3-oxazines. *Org. Magn. Resonance*, 22, 1984, 527–530.
13. (234) Sohár, P., Stájer, G., Szabó, A. E., Fülöp, F. Szunyog, J. and Bernáth, G.: Preparation and nuclearmagnetic resonance study of norbornane-norbornene-fused 2-phenylimino-1,3-oxazines and thiazines. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1987, 599–605.
14. (241) Sohár, P., Stájer G. and Bernáth, G.: Stereostructure of cycloadducts of norbornane/ene-fused dihydro-1,3- and -3,1-oxazines. *Magn. Reson. Chem.*, 25, 1987, 635–641.
15. (274) Sohár, P., Bernáth, G., Stájer, G. and Szabó, A. E.: Structure of norbornene-fused 3,1-oxazine double cycloadducts. *Magn. Reson. Chem.*, 27, 1989, 872–876.
16. (208) Sohár, P., Stájer, G., Pelczer, I., Szabó, A. E., Szúnyog, J. and Bernáth, G.: Synthesis and NMR study of norbornane/norbornene-fused tetracyclic azetidines. *Tetrahedron*, 41, 1985, 1721–1732.
17. (181) Sohár, P. and Kuszmán, J.: Reinvestigation of the structure of 1,3,2,4,5,6-tri-O-iso-propylidene-D-glucitol by ¹H NMR spectroscopy at 250 MHz. *Org. Magn. Resonance*, 21, 1983, 694–697.
18. (61) Wamhoff H., Dürbeck H. W. und Sohár P.: Heterocyclische β -Enamino-ester, V. Spektroskopische Untersuchungen zur Struktur heterocyclischer β -Enamino-ester. *Tetrahedron*, 27, 1971, 5873–5891.

19. (59) Wamhoff, H. und Sohár, P.: Heterocyclische β -Enamino-ester, IV. Zur Reaktion von 2-Amino-3-äthoxycarbonyl-4,5-dihydro-furanen mit Phenylazid und Benzphenyl-hydrazid-chlorid. *Chem. Ber.*, 104, 1971, 3510–3518.
20. (155) Szilágyi, G., Sohár P. und Wamhoff, H.: Heterocyclische β -Enaminoester, XXV. Zur thermischen Reaktion von Maleinsäure-anhydrid mit 2-Amino-3-alkoxy-carbonyl-4,5-dihydrofuranen. *Synthesis*, 1980, 698–700.
21. (275) Sohár, P., Szöke-Molnár, Zs., Stájer, G. and Bernáth, G.: Preparation and structure of cycloalkan condensed [1,3]-thiazino[3,2-a]pyrimidinones. *Magn. Reson. Chem.*, 27, 1989, 959–963.
22. (327) Mátyus, P., Fuji, K., Tanaka, K., Rohonczy, J., Hargitai, R. and Sohár, P.: Density functional calculations on heterocyclic compounds Part 2. On the protonation of 4,5-dichloro-2-methyl-3(2H)-pyridazinone. *Heterocycles*, 38, 1994, 1957–1960.
23. (372) Szabó, J. A., Sohár, P., Böcskei Zs., Stájer G., Bernáth G.: Synthesis and structure of lactones and ketal-lactones prepared in a one-step AlCl_3 -catalysed reaction of cycloalkenedi-carboxylic anhydrides with toluene. Structure-dependence of the products on reaction conditions. *Synthesis*, 1999, 1564–1568.
24. (38) Sohár, P. and Kuzsmann, J.: IR spectroscopic study of ferricinium salts. *J. Mol. Structure*, 3, 1969, 359–368.
25. (282) Nagy, Á. G. and Sohár, P.: Spectroscopic investigation of chalcone-analogous ferrocenes ortho-substituted in the aromatic ring. *J. Organomet. Chem.*, 390, 1990, 217–225.
26. (292) Nagy, Á. G., Sohár, P. and Márton J.: Spectroscopic investigation of chalcone-analogous ferrocenes ortho-substituted in the aromatic ring. *J. Organomet. Chem.*, 410, 1991, 357–364.
27. (368) Perjési, P., Nusser, T., Tarczay, Gy. and Sohár, P.: E-2-Benzylidenebenzocycloalkanones. Stereostructure and NMR spectroscopic investigation. *J. Mol. Struct.*, 479, 1999, 13–19.
28. (381) Tarczay, Gy., Vékey, K., Ludányi, K., Perjési, P., Sohár, P.: E-2-Benzilidenebenzocyclanones, II. IR and mass spectrometric investigations. *J. Mol. Struct.*, 520, 2000, 97–102.
29. (383) Sohár, P., Perjési, P., Törnroos, K. W., Husebye S., Vértes, A Vankó., Gy. and Bozak R. E.: Study on ferrocenes, Part 8. E-2-Ferrocenemethylene-1-benzocyclanones. Synthesis, stereostructure, NMR, IR, X-ray, and Mössbauer spectroscopic investigation. *J. Mol. Struct.*, 524, 2000, 297–304.
30. (401) Csámpai, A., Túrós, Gy., Kudár, V., Simon, K., Oeynhausen, H., Wamhoff, H. and Sohár, P.: Synthesis and spectroscopic study of novel ferrocenilmethylidene substituted 2-aryl-4-methylideneferrocenyl-1,3-oxazol-5-ones. *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 717–723.
31. (1) Körmendy, K., Sohár, P. und Volford J.: Über die Aminaddition von cyclischen Iminoäther. *Ann. Univ. Sci. (Budapest, Eötvös Univ.)*, 1962, 61–88.

32. (366) Abrán, Á., Csámpai A., Harmath, V. and Sohár, P.: Study on ferrocenes, art 6. Synthesis and structure of ferrocenyl-methylidenehydrazino-phthalazinones and pyrido[2,3-d]pyridazinones. *Acta Chim. Hung., Models Chem.*, 135, 1998, 439–447.
33. (369) Abrán, Á., Csámpai, A., Zs. Böcskei, and Sohár, P.: Study on ferrocenes, Part 7. 1,3-Dipolar cycloadditions of heterocyclic hydrazones of formylferrocene. *Tetrahedron*, 55, 1999, 5441–5448.
34. (389) Abrán, Á., Csámpai A., Kotschy, A., Barabás O. and Sohár, P.: Study on ferrocenes, Part 9. Substrate selective transformations of some ferrocenylhydrazones. *J. Mol. Struct.*, 569, 2001, 185–194.
35. (390) Túrós, Gy., Csámpai A., Czugler, M., Wamhoff, H. and Sohár, P.*: An efficient iminophosphorane-mediated synthesis, NMR-IR spectroscopic and X-ray study of novel ferrocenylimidazole derivatives. Study on ferrocenes, Part 10. *J. Organometallic Chem.* 634, 2001, 122–130.
36. (397) Túrós, Gy., Csámpai, A., Lovász, T., Györfi, A., Wamhoff, H. and Sohár, P.: Study on ferrocenes, Part 11. Convenient RCM-mediated synthesis and spectroscopic study of novel ferrocenyl- substituted 7,8-dihydroimidazo[1,2-a][1,3]-diazepine-3(3aH)-ones. (Beküldésre előkészítve).
37. (379) Sohár, P.: Szerkezetkutatás spektroszkópiával. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 106, 93–109 (2000).

X. FÖLDTUDOMÁNYOK
OSZTÁLYA

Hetényi Magdolna

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

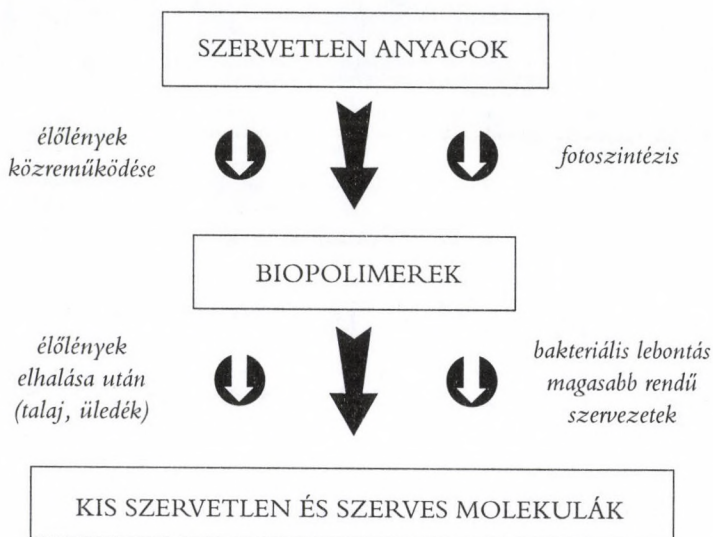
AZ OLAJPALA MINT ALAPKUTATÁSI NYERSANYAG

Elhangzott 2002. március 12-én

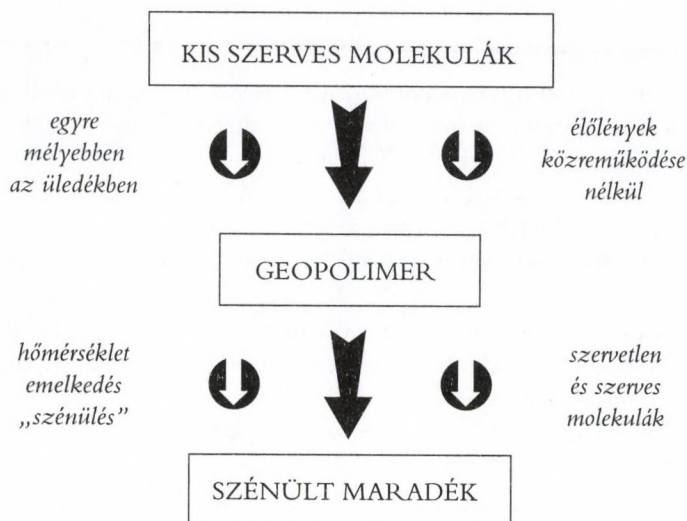
A világ energiaellátását jelenleg és az előrejelzések szerint a következő néhány évtizedben is elsősorban a fosszilis energiahordozók biztosítják. Ezek lehetséges prekurzorainak, képződési folyamatainak megismerése nemcsak fontos gazdasági, de elsőrendű alapkutatási feladat is.

A fosszilis energiahordozók az egykor élt biológiai szervezetek maradványainak az üledékes kőzetekben végbemenő átalakulása során képződtek (1. ábra). Az élő szervezeteket felépítő biopolimerek képződésének alapfolyamata a fotoszintézis, a fényenergia kémiai energiává konvertálódása. Az élőlények elpusztulása után a biopolimerek egy részéből az ülepedés során és az üledékben zajló diagenézis révén geológiai szerves anyag keletkezik. Ennek fő tömegét és egyben a földkéregben előforduló 6×10^{14} t szerves szén (Welte, 1970) több mint 95%-át képviselő geopolimert kerogénnek nevezzük. Az éretlen kerogének kémiai összetétele a forrás biomassa összetételétől és a paleokörnyezet fizikai, kémiai jellemzőitől függően nagyon különböző lehet. A különbségek fokozatosan csökkennek a kerogének evolúciójának második szakaszában a betemetődéssel folyamatosan változó környezet, elsősorban a növekvő hőmérséklet által előidézett degradáció révén. A termikus degradáció során egyrészt könnyebb molekulák – többek között kőolajat és földgázt alkotó vegyületek – szabadulnak fel,

1. ciklus



2. ciklus



1. ábra. A szerves anyag sorsa a geoszférákban

másrészt a maradék kerogén egyre szénültebbé, rendezettebb szerkezetűvé válik, a kiindulási anyag egyedi sajátosságai egyre kevésbé ismerhetők fel.

Ha a kerogén evolúciójának, azaz a fosszilis energiahordozók képződési folyamatainak részleteit meg akarjuk ismerni, olyan kutatási modellanyagot kell keresnünk, amelyik a természetben még nem ment keresztül jelentős, a forrásanyag tulajdonságainak azonosítását lehetetlenné tevő átalakulásokon, azaz a kerogén még éretlen.

Erre a célra éppen a fosszilis energiahordozók egyike, az energiaforrásként ma még csak korlátozottan használt olajpala a legalkalmasabb. Az olajpala nagy szervesanyag-tartalmú üledékes kőzet, amelynek szerves anyagából pirólízissel palaolaj nyerhető. Bár az általa képviselt olajvagyon nagyobb, mint a világ jelenleg ismert kőolajkészlete, a palaolaj viszonylag nagy előállítás költségei miatt, a jelenlegi olajárak mellett, az olajpalából történő olajlepirálás még csak néhány helyen gazdaságos. Számos egyéb felhasználási területe (vegyipari nyersanyag, mezőgazdasági hasznosítás stb.) is inkább lokális jellegű. Ugyanakkor jelenleg is kiváló alapkutatási nyersanyag, felhasználásával mód nyílik a fosszilis energiahordozók képződési folyamatainak részletes megismerésére. Mind az ipari méretű olajlepirálást, mind alapkutatási modellanyagként történő felhasználását a következő sajátosságai teszik lehetővé:

- Szervesanyag-tartalma jóval nagyobb, mint az átlagos üledékes kőzeteké.
- A szerves anyag nagy szénhidrogén-potenciálú, ún. „oil prone” jellegű, azaz belőle akár természetes, akár ipari vagy laboratóriumi körülmények között nemcsak gáz, de jelentős mennyiségű olaj is képződhet.
- A szerves anyag éretlen, a természetben még nem érte el a fő szénhidrogén-képződési zónának megfelelő evolúciós állapotot. Az éretlen szerves anyag előnye, hogy
 - kémiai felépítésében még felismerhető a prekursor anyag,
 - rekonstruálható a geopolimer képződési módja,
 - alkalmas a fő olajképződési folyamat részleteinek szimulálására.

A fenti azonosságokon túl az ipari és az alapkutatási hasznosítás értékrendje már különböző. Méretük és potenciális palaolajkészletük alapján gazdaságilag jelentéktelen, olajforrásként valószínűleg a jövőben sem hasznosítható olajpalatelepek alapkutatási szempontból esetleg kifejezetten értékesek lehetnek. Így például a lényegében azonos makrokörnyezetben képződött magyarországi maar típusú olajpalák alkalmasak annak bemutatására, hogy a felhalmozódási mikrokörnyezet milyen jelentős mértékben meghatározza a kerogén kémiai összetételét, szerkezetét és végső soron olaj- és gázpotenciálját is.

A magyarországi, a szakirodalomban alginitnek nevezett, maar típusú olajpalák nagy szervesanyag-tartalmú (Corg = 5–40%) kőzetek, amelyek a

Kárpát-medence fiatal (4–5Mév) bazaltvulkanizmusa által létrehozott, kisméretű izometrikus tufagyűrűkben halmozódtak fel. A sekély (legfeljebb 100 m mély) krátertavak meleg, nyugodt, tápelemekben gazdag vizében különösen kedvező viszonyok alakultak ki a *Botryococcus braunii* Kützinger telepalkotó alga tömeges elszaporodásához, amelynek fosszilizált maradványa a kerogén fő prekursora. A tavak peremének sűrű növényzete távol tartotta a durva szemcsés ásványi törmeléket, és a gyorsan kialakult anaerob körülmények lehetővé tették az elhalt algákból származó szerves anyag jó megőrződését. Az 1970- és 80-as években folytatott geológiai kutatások Magyarországon 4 db alginittel és bazaltbentonittal kitöltött maar-krátert találtak: a Balaton-felvidéken Pula község határában, valamint a Rába mentén, Kemenesháton Gérce, Várkesző és Egyházaskesző községek közelében (Jámbor and Solti, 1975; Solti, 1990).

Az alább részletezett geokémiai vizsgálatok eredményei alapján a kráterkitöltések alginít-tagozata éretlen, kiváló olajpotenciálú, ún. I. típusú (Pula) vagy nagy olajpotenciálú, II. típusú (kemenesháti alginitek) kerogént tartalmaz. Továbbá bár a három kemenesháti maar típusú olajpala kerogén II. típusú, mindegyik más-más altípust képvisel. A négy dunántúli alginítelep tehát nemcsak a kerogén két, az olajtermelés szempontjából kedvező tulajdonságú alaptípusának, hanem a II. típus különböző altípusainak összehasonlítására is módot adott. Alkalmas nyersanyaga volt azoknak a kutatásoknak is, amelyek megmutatták, hogy a kerogén olaj- és gázpotenciálja nemcsak a prekursor biomassza összetételétől, hanem a biopoli-mer/geopolimer átalakulás módjától (formation pathway) is függ.

A kerogén kémiai felépítése, képződése és a paleokörnyezet

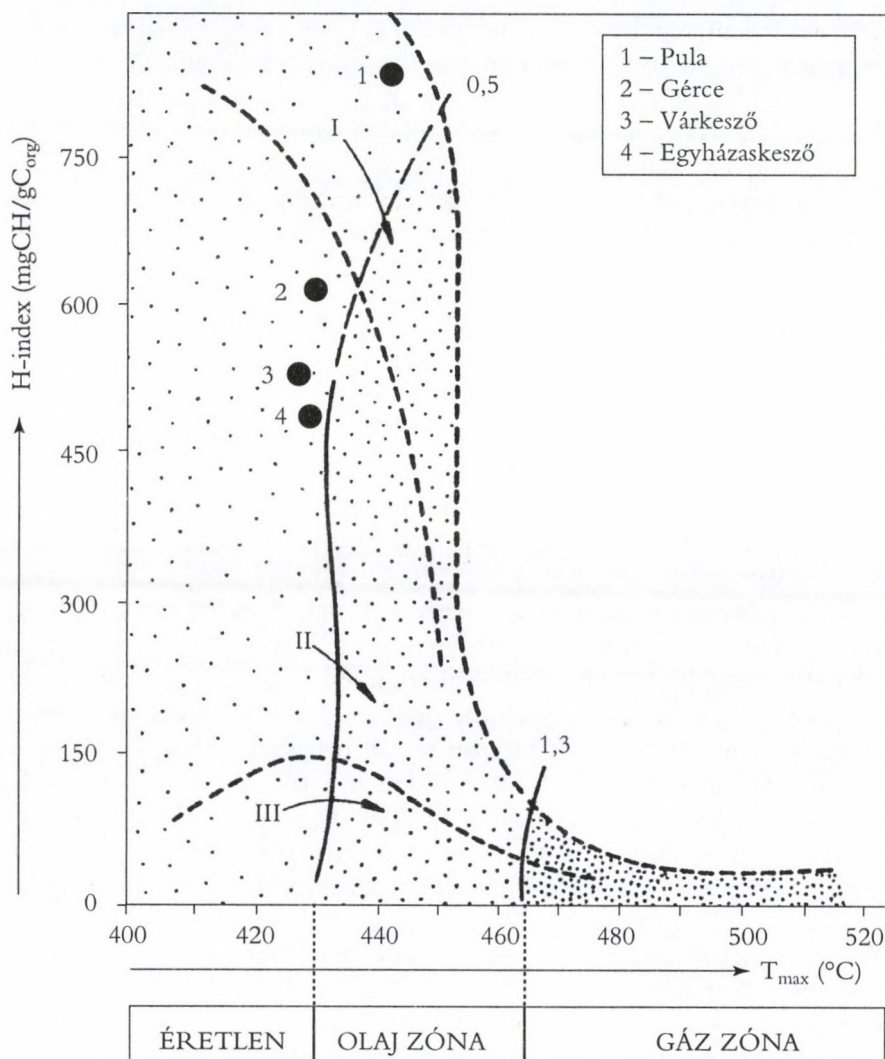
A kerogén bonyolult összetételű, éretlen állapotban kb. 1400–1500 C-atomot tartalmazó, háromdimenziós polimer (Behar and Vandenbroucke, 1987). Kémiai felépítése, szerkezete a biológiai prekurzortól, az ülededés és a korai diagenézis körülményeitől függően akár egy üledékgyűjtőn belül is változhat. Általános érvényű képlet hiányában osztályozása elemi összetétele (C-, H-, O- és S-tartalma) alapján történik. A három, szénhidrogéntermelésre is alkalmas típus vonatkoztatási alapként elfogadott szerkezeti modellje néhány jellegzetes, a szakmai közvélemény által kiválasztott minta alapján készült. Pl. az I. típusú kerogén szerkezeti felépítését a világ je-

lenleg ismert legnagyobb olajpalatelepből, a Green River-olajpalából izolált kerogén sokoldalú vizsgálata alapján ismerjük (Tissot and Welte, 1978; Vitorovic, 1980; Behar and Vandenbroucke, 1987). Az egyes típusok tiszta formában csak elvileg léteznek, a konkrét előfordulások az alaptípusok különböző arányú keverékei. Az elméleti típusok ugyanis olyan homogén biológiai forrásanyagot tételeznek fel, amely természetes körülmények között nagyon ritka.

Homogén biomassa, szelektív megőrződés

A szénhidrogén-genetikailag legjobb minőségű, nagy hidrogéntartalmú, *I. típusú kerogén* – amelyből termikus degradációval jelentős mennyiségű, paraffinos jellegű olaj és sok gáz képződik – a másik két típushoz viszonyítva nagyon ritka. A biológiai prekurzorát képező planktoni biomassa közel homogén előfordulása csak speciális paleokörnyezeti feltételek között lehetséges. A balaton-felvidéki Pula község határában lévő olajpalatelepe szerencsés módon e ritka példák egyike, zömében *I. típusú*, egyes rétegeiben gyakorlatilag tisztán *I. típusú* kerogént tartalmaz (2. ábra). Az alginittagozaton belül külső megjelenésében is jól felismerhetően és szerves geokémiai tulajdonságai alapján is megkülönböztethetően lemezes és tömeges felépítésű alginitrétegek fordulnak elő. A lemezes alginit forrásanyagában ugyan kevés, szárazföldi növényekből származó vegyületet is találtunk, de a tömeges alginit gyakorlatilag tisztán fosszilizált algatelepek diagenézise révén képződött. A tömeges alginitből humin anyag nem izolálható, és a kerogén lépcsőzetes kémiai oxidációjának termékösszetétele is a szárazföldi eredetű anyag hiányát támasztja alá (Hetényi and Sirokmán, 1978; Hetényi, 1983b).

A kerogén homogén jellege elemi összetételében is megmutatkozik. Főleg szénből és hidrogénből áll, egyéb, ún. heteroelemet (O, S, N) csak minimális mennyiségben tartalmaz. Hidrogéntartalma kiemelkedően nagy. Az oxidatív degradáció termékei gyakorlatilag csak alifás szerkezeti egységeket jeleznek, a Rock Eval pirolízis vizsgálatok, különösen a szénhidrogén-termelés paraméterei, nagy polimerizációs fokot mutatnak. A konverziós arány hőmérsékletfüggése és a reakciókinetikai számítások ugyancsak komplex, homogén felépítésű, nagy termikus stabilitású polimerre utalnak. Alkotóegységei nagyobb részben 25–30 C-atomból álló polimetilén láncok és kisebb részben C₄₀-likopadién. Szénhidrogén-potenciálja még az *I. típuson* belül is kiemelkedő érték, pirolízise rendkívül hatékony, azaz a kerogén tömegének döntő része szénhidrogénné konvertálható, konverzi-



2. ábra. A magyarországi maar típusú olajpálákból izolált kerogének helyzete az evolúciós mezőben

ós aránya (80–83%) megfelel a jelenleg ismert felső határértéknek (Derenne et al, 1997; Dessort et al.; 1995; Hetényi and Sirokmán, 1978; Hetényi, 1979, 1980, 1983/a, b; 1985, 1998).

A kiváló szénhidrogén-genetikai sajátágokkal rendelkező kerogén létrejötte csak olyan felhalmozódási környezetben volt lehetséges, ahol nem-

csak a megfelelő biológiai prekursor, hanem ennek az átlagosnál jobb megőrződése is biztosítva volt. Ilyen különlegesen kedvező feltételek a dunántúli maarok közül csak a pulai krátertóban alakultak ki. A tó tápelemekben gazdag, a kemenesháti alginitek felhalmozódásakor létezőnél kissé melegebb éghajlat és az utóvulkáni működés által is melegített vizét időnként összefüggő algaszőnyeg borította (Hably and Kvacek, 1997; Jámor and Solti, 1975; Nagy, 1997; Solti and Vető, 1989). A vastag algaréteg nemcsak prekursorként szolgált, hanem a tó meleg vizében oldott, a nagy mennyiségű szerves anyag bomlása következtében gyorsan fogyó oxigén utánpótlódását is gátolta, azaz elősegítette a gyors eutrofizációt. A kerogénen és az oldható szerves anyagon végzett vizsgálatok egyértelműen arra utalnak, hogy a kémiai és a bakteriális degradáció egyaránt kisebb mértékű volt az átlagosnál. Joggal feltételeztük tehát, hogy a biopolimer-geopolimer átalakulási folyamat, az ún. „formation pathway” is különleges. A *Botryococcus* algából származó kerogének egyik csoportja ugyanis nem a klasszikus módon, a biopolimerek depolimerizációja és a monomerek újrapolimerizálódása (1. ábra) révén, hanem ún. „szelektív megőrződés”-sel képződik (Berkaloff et al., 1983; Largeau–Derenne, 1993; Tegelaar et al., 1989). Miközben a fosszilizáció során a sejt más részei teljesen elbomlottak, az alga külső sejtfalát alkotó, rendkívül ellenálló biomakromolekulák (PRB: polymère resistant de *Botryococcus*) jelentős morfológiai változások nélkül megőrződtek. Mivel a labilisabb komponensek, a fehérjék és a szénhidrátok, a biomassza fosszilizációjának korai szakaszában monomerizálódnak, a rezisztens biomakromolekulák koncentrációja, szelektív megőrződésük következtében a kerogénben sokkal nagyobb, mint a kiindulási biomasszában volt. A pulai kerogén, amelynek kivételesen jó morfológiai megőrződését scanning- és transzmissziós elektronmikroszkópi felvételek is mutatják (Derenne et al., 1997; Kedves et al., 2000), a szelektív megőrződés iskolapéldája, és ezért a magyar–francia együttműködésben folytatott, a szelektív megőrződés részleteit tanulmányozó kutatások alkalmas nyersanyaga lehetett. A pulai kerogénben a *Botryococcus* alga külső sejtfalát alkotó, morfológiailag azonos, de kémiai eltérő és termikus evolúciója során különböző szénhidrogéneket eredményező PRB-A és a PRB-L jelű komponenseket azonosítottunk. A szerves anyag fő tömegét a nagyobb termikus stabilitású, az éterhidakkal kapcsolt hosszú polimetilén láncokból álló PRB-A alkotja. A kisebb hányadát képező, izoprenoid láncokból felépülő PRB-L termikus stabilitása valamivel kisebb (Derenne et al., 1997).

A kerogének legnagyobb, a világon leggyakrabban előforduló csoportja II. típusú. A főleg tengeri üledékekben, diszpergált formában megjelenő autochton, II. típusú kerogén a világ nagy olaj- és gázmezőinek fő forrásanyaga. A jelenleg ismert olajpala-előfordulások zöme ugyancsak II. típusú kerogént tartalmaz. Szénhidrogén-potenciálja kisebb, mint az I., de lényegesen nagyobb, mint a III. típusú kerogéné. Természetes evolúciója vagy pirolízise során elsősorban naftén-aromás típusú olaj képződik. Különböző eredetű, kémiaiilag és biokémiaiilag gyakran jelentősen átalakult szerves komponensek keveréke. A sokféle és nagyon különböző mértékben megőrződött prekursor anyag különböző arányú keverékei nagyon sok variációs lehetőséget, azaz a II. típusú kerogének széles skáláját eredményezik. Mindhárom kemenesháti, maar típusú olajpala kerogén II. típusú, azonban mindegyik más-más altípust képvisel.

A bakteriális degradáció hatása a kerogén típusára

A baktériumok jelentős, a kerogén típusát módosító hatását a gércei alginit példája mutatja. A nagy hidrogéntartalmú, nagy olajpotenciálú, II. típusú gércei kerogén (2. ábra), a pulai geopolimerhez hasonlóan, elsősorban szénből és hidrogénből épül fel, a heteroelemek mennyisége csekély. Fő szerkezeti egységei a hosszú láncú alifás vegyületek, jellegzetes komponensei a 25–30 C-atomot tartalmazó polimetilének, de a pulai kerogéntől eltérően hiányzik a kisebb stabilitású, hosszabb szénláncú szerkezeti egység, a C₄₀-likopadién. Ugyanakkor jelentősebb a naftének, a policiklusos vegyületek aránya. Továbbá az előzőeknél kisebb mennyiségben ligninszármazékok is kimutathatók. Az utóbbiak jelenlétét a scanning- és a transzmissziós elektronmikroszkóppal készült felvételek bizonyították. Ezek a felvételek alátámasztották a geokémiai vizsgálatok eredményeit is, amelyek szerint a prekursor biomassza fő tömegét a *Botryococcus* algakolóniák fosszilizált maradványai alkotják. Azonban a homogén pulai kerogénnel ellentétben a gércei kerogén kifejezetten heterogén összetételű. Az algaeredetű szerves anyaghoz viszonylag jelentős mennyiségű bakteriális és kevés, szárazföldi növényekből származó biopolimer is keveredett. A két fő prekursor, a bakteriális és az algás eredetű lipid aránya az összeteten belül ingadozó. A bakteriális anyag arányának növekedésével csökken a szerves anyag koncentrációja, hidrogéntartalma és szénhidrogén-potenciálja (Bukner-Wein and Hetényi, 1993; Derenne et al., 2000; Hetényi, 1983/a, 1996/a).

A palinológiai vizsgálatok és a szerves anyag geokémiai jellemzői egyaránt arra utalnak, hogy a gércei kerogén kialakulásában fontos szerepe volt

a baktériumoknak, amelyek a prekursor biomassza összetételét nemcsak saját szervezeti lipid anyagával kiegészítve, hanem az algás eredetű szerves anyag intenzív degradációjával is módosították. Ellentétben a pulai kerogénnel, amelyben az algatelepek sejtszerkezete világviszonylatban is ritkaságnak számító módon őrződött meg, a gércei olajpala erősen degradálódott, amorf kerogént tartalmaz, az üledékképződés biológiai aktív környezetben történt. A bakteriális tevékenység következtében csökkent az üledék szervesanyag-tartalma, és a maradék szervesanyag erősen roncsoltá vált. Valószínűleg ez az oka annak, hogy a másik három maar típusú olajpalateleplenél jóval nagyobb gércei telepben a szervesanyag-koncentráció jelentősen kisebb (az átlagos szervesszén-tartalom aránya 1/1,8/2,5, a Gérce/Várkesző-Egyházaskesző/Pula kráterkitöltések alginittagozataiban). A Botryococcus-telepek erősen roncsoltak, a scanning- és a transzmissziós elektronmikroszkóppal készült felvételeken a sejtszerkezet már nem ismerhető fel (Brukner-Wein, 1996; Derenne et al., 2000; Hetényi, 1992; 1996/a, b; Hetényi and Kedves, 1991). A pulai vagy a várkeszői alginittel összehasonlítva, *jelentősen kisebb a geopolimer polimerizáltsági foka és termikus stabilitása*. Szénhidrogén-potenciálja közepes érték, konverziós aránya a típusra jellemző átlag- (40%) és a felső határérték (60%) között ingadozik (Hetényi, 1985, 1996/a, b; Hetényi and Pápay, 1986; Sajgó, 1996).

A szárazföldi eredetű huminanyag hatása

Az ikerkráterben felhalmozódott alginitek ugyancsak II. típusú kerogént tartalmaznak (2. ábra). Az egymástól mindössze 15 km távolságban lévő, Várkesző-Egyházaskesző ikerkráterek alginittagozataiban a szerves anyag koncentrációja gyakorlatilag azonos, ugyanakkor a kerogének kémiai összetétele nemcsak a gércei kerogéntől, hanem egymástól is eltér. Az eltérést elvileg okozhatja az eltérő összetételű prekursor anyag, annak különböző mértékű megőrződése és a kerogének különböző képződési módja. A geokémiai vizsgálatok számos, egymást kölcsönösen megerősítő eredményének tanúsága szerint a várkeszői és az egyházaskeszői kerogén a gércei és a pulai kerogénétől eltérő összetételű biomasszából képződött. A pulai kerogén lényegében homogén biomasszából származik, és – bár forrásanyaga erősen heterogén – a prekursor biomassza fő tömegét a gércei kráterben is lipideredetű anyag alkotta. A várkeszői és az egyházaskeszői kráterekben azonban, *a szárazföldi eredetű biopolimerek aránya jelentősebb, a két fő prekursor, az algából származó lipid és a szárazföldi növényekből*

származó huminanyag mennyisége összemérhető. A szárazföldi eredetű forrásanyagnak a különböző geokémiai és szénhidrogén-genetikai mutatók által valószínűsített, nagyobb részarányát a pollenvizsgálatok és a várkeszői kerogénből izolált huminanyag közvetlenül bizonyította (Hetényi, 1983/b; Hetényi and Kedves, 1991). A huminanyag eltávolítása után visszamaradt várkeszői kerogén geokémiai tulajdonságai nagyon hasonlóak a pulai kerogénééhez. Az algás anyag megőrződése ugyan nem olyan kiváló, mint a pulai, de sokkal jobb, mint a gércei kerogénben. A várkeszői geopolimer ugyancsak erősen polimerizált, hőstabilitása is hasonló a pulai kerogénééhez. Ugyanakkor konverziós aránya jóval kisebb, azaz viszonylag *nagyobb a szénhidrogén-genetikailag kevésbé produktív szerkezeti egységek aránya.* A két, kémiaiilag is nagyon különböző prekursorzt összemérhető mennyiségben tartalmazó biomasszából a szerves geokémiai mutatók alapján II. típusúnak tűnő kerogén keletkezett. Valójában azonban csak *pszeudo II. típusról* beszélhetünk. *A II. típusra utaló geokémiai mutatók ugyanis a két különböző, az algából származó I. és a szárazföldi növényekből képződött III. típusú szerves anyag jellemzőinek eredői* (Brukner-Wein et al., 1998, 2000; Hetényi 1983/b, 1985, 1992, 1996/a, b).

Kerogénképződés természetes szulfurizációval

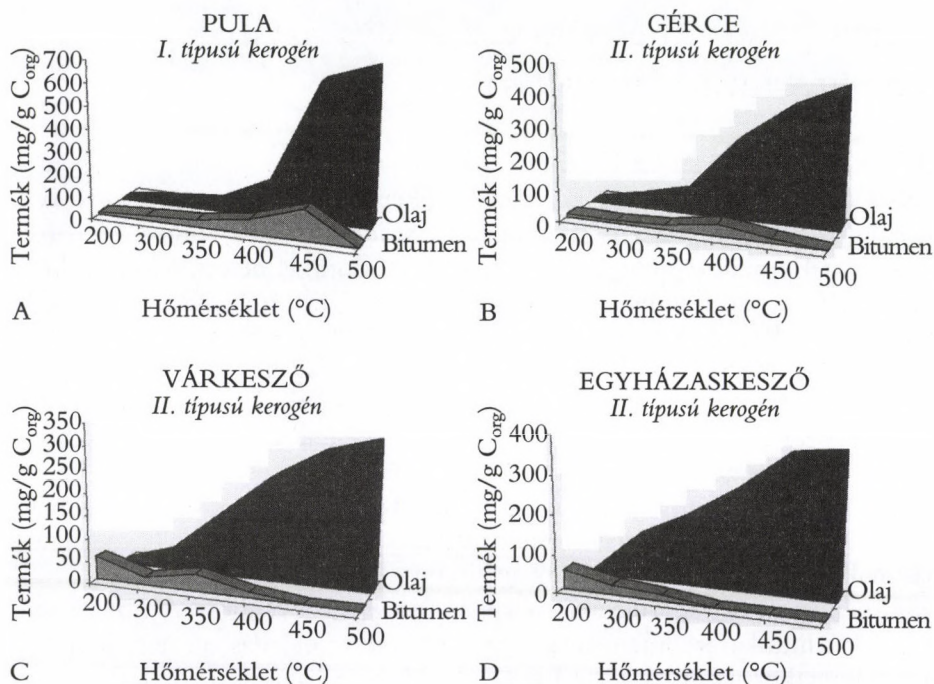
Az egyházaskeszői kráterban a vastag bazalttufaréteg felett felhalmozódott, mindössze néhány méter vastag alginitösszlet szerves anyaga kémiaiilag és bakteriálisan egyaránt erősen roncsolt. A geopolimer nagyobb hányada ún. „természetes szulfurizációval” képződött, az algából származó *politelítetlen lipidek kénatomok közreműködésével polimerizálódtak.* A folyamatban meghatározó szerepet játszottak a szulfátredukáló baktériumok, amelyek közreműködésével a szerves anyag oxidálódott, és a redukálódott kén egy része beépült a szerves geopolimerbe, közepes kéntartalmú kerogén keletkezett. Az egyházaskeszői kerogén kéntartalma jelentős ugyan, de nem éri el a nagy kéntartalmú, nehéz olajok forrásául szolgáló II-S típusra jellemző határértéket. (Nagy kéntartalmú szerves anyag inkább tengeri üledékekben található, lakuszttrin környezetben ritka, mivel az édesvizek kevesebb szulfátot tartalmaznak, mint a tengervíz.) Az egyházaskeszői kerogén, kevesebb hidrogént, több oxigént és sokkal több ként tartalmaz, mint a várkeszői kerogén, és termikus stabilitása kisebb (Brukner-Wein, 1996; Brukner-Wein et al., 1998, 2000; Hetényi, 1996/a, b; Sajgó, 1996).

A kerogén természetes érési folyamatának laboratóriumi szimulálása

A kőolaj és a földgáz az üledékes kőzetek szerves anyagának a betemetődéssel folyamatosan változó környezeti feltételek előidézte degradációjával keletkezik. A természetben hosszú geológiai idő alatt lejátszódó folyamatok részleteinek megismerése csak közvetett módon, elméleti rekonstrukció vagy laboratóriumi szimulációs kísérletek révén lehetséges. Kinetikai számítások és kísérleti eredmények igazolták, hogy az oxigénmentes környezetben végzett degradációs kísérletek megfelelően szimulálják a fő szénhidrogénképződési zónát, az ún. katagenezist, amelyben folyékony és gázállapotú szénhidrogének képződnek. Ez a felismerés, a degradáció kinetikájának tisztázása, a szerves geokémia egyik sarokköve, megteremtette a „hogyan keletkezett a kőolaj és a földgáz?” kérdéssel foglalkozó kutatások elméleti alapját. A maar típusú olajpalák alapkutatási nyersanyagként történő felhasználhatóságának lényeges szerepe volt abban, hogy a magyar szerves geokémikusok eredményei is hozzájárulhattak a kérdés megválaszolásához. A kb. 25 éve folytatott munka eredményeinek részletezésére az előadásban nem kerülhet sor, a következőkben csak néhány fontosabb megállapítást sorolok fel.

A különböző kémiai összetételű kerogének laboratóriumi degradációja

A laboratóriumban szimulált érés során képződött termékek mennyisége és minősége szoros összefüggést mutat az eltérő mikrokönyezetben keletkezett kerogének kémiai összetételével (3. ábra). A homogén, nagy polimerizációs fokú, algaeredetű lipidekből szelektív megőrződéssel képződött, I. típusú kerogén szimulált katagenezise során nagy mennyiségű, főleg alifás vegyületekből álló olaj keletkezett. A biopolimerek egyik nagy csoportjából, a lipidekből, függetlenül attól, hogy algák, baktériumok vagy szárazföldi növények szervezetének építőkövei voltak, labilis, nagy olajpotenciálú kerogén keletkezik. A természetes érés vagy ennek laboratóriumi szimulációja által termelt szénhidrogén ideális esetben (amint ez a pulai alginitt példáján látható) 80%-ban olaj és 20%-ban gáz. Az ugyan heterogén biomasszából, de zömében lipidekből származó, amorf, II. típusú kerogénnek az előbbinél mintegy 25%-kal kisebb, összes szénhidrogén- és kb. 30%-kal



3. ábra. A különböző kerogének természetes szénülési folyamatát szimuláló laboratóriumi kísérletek során képződött olaj és bitumen (degradációs köztermék) mennyisége. (A: fosszilizált algából szelektív megőrződéssel képződött, nagy termikus stabilitású, nagy szénhidrogén-potenciálú kerogén. B: bakteriálisan jelentős mértékben degradálódott, alga-eredetű és bakteriális lipidekből származó, kisebb termikus stabilitású, kisebb szénhidrogén-potenciálú kerogén. C: pszeudo II. típusú, algaeredetű és szárazföldi növényekből származó biopolimerek keverékéből képződött, kis szénhidrogén-potenciálú kerogén. D: jelentős kéntartalmú, kis termikus stabilitású kerogén)

kisebb olajpotenciálja alapvetően a jelentős bakteriális degradációnak tulajdonítható.

A humin anyag nagyobb arányú, a kerogén típusának megváltozását eredményező hozzájárulása a biomasszához a szénhidrogén- és különösen az olajpotenciál számottevő csökkenéséhez vezetett, de az olaj összetételét alig módosította. Például az I. és III. típus keverékének tekintett, pszeudo-II. típusú várkeszői kerogénből képződött olaj mennyisége ugyan az I. típus olajtermelésének felét sem éri el, de a két olaj minősége csak kissé különbözik egymástól. A szárazföldi növényekből származó, III. típusú kerogénből, amely nagyobb arányban tartalmaz gyakorlatilag csak gáz-

termelésre alkalmas és inert, olaj- és gáztermelésre egyaránt alkalmatlan frakciókat, kevesebb szénhidrogén és ezen belül jelentéktelen mennyiségű olaj keletkezik. Az utóbbi főleg a növényi viasz lipid-komponenseiből származik, ezért kémiai összetétele hasonló az I. típusú kerogénből származó, ugyancsak lipideredetű olaj összetételéhez (Hetényi, 1983/a, b; 1996/a, b; Hetényi–Pápay, 1986).

A hőmérséklet, az idő és az ásványi komponensek szerepe

A kerogén katagenezise, a kőolaj és a földgáz képződése közelítőleg elsőrendű reakció, *a folyamatban meghatározó a hőmérséklet, és lényeges az idő szerepe*. Az olaj és a gáz képződése a termikus energia növekedésével fokozatosan halad előre, a hőmérséklet emelkedésével egyre erősebb kötések felhasadása válik lehetővé. *Mivel az egyes kerogén-típusokban a különböző erősségű kémiai kötések gyakorisága eltérő, azonos hőtörténetük nem jelent azonos érettségi állapotot*. Az olaj képződése a labilisabb C-O, vagy C-S kötések nagyobb arányban tartalmazó kerogénekből alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik, mint a heteroatomot minimális mennyiségben tartalmazó (pl. a pulai) kerogénből (3/a ábra). A legkisebb termikus energia a C-S, vagy S-S kötések aktiválásához szükséges, ezért a nagy kéntartalmú kerogének termikus stabilitása kisebb, mint a megfelelő típusú kisebb kéntartalmú kerogénéké. A kénnek a degradációs folyamatra gyakorolt hatását a közepes kéntartalmú egyházaskeszői kerogén szimulált katagenezise is mutatja (3/d ábra). A kisebb termikus stabilitás az olajnak nemcsak képződési hőmérsékletét, hanem kémiai összetételét is módosítja. A természetben az olajképződés a II-S típusú kerogénből kb. 20 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik, mint a megfelelő II. típusú kerogénből. Mivel az olaj összetétele az érési folyamat előrehaladásával is változik – csökken a kőolaj sűrűsége, aszfaltén- és kéntartalma, növekszik szénhidrogén-tartalma –, az alacsonyabb hőmérsékleten aktiválódó II-S típusú kerogénből nagy aszfaltén- és kéntartalmú, nehéz olaj keletkezik.

A kerogén termikus stabilitását a prekursor biomasza kémiai és bakteriális degradációja is csökkenti. A homogén, nagyjából azonos lánchosszúságú alifás komponensekből felépülő I. típusú kerogén a folyékony szénhidrogének képződésének, az ún. „olajablak”-nak megfelelő érettségi állapotot más típusokhoz viszonyítva magasabb hőmérsékleten éri el, és a nagy mennyiségű

olaj képződése szűk hőmérséklet-tartományban történik (3/a ábra). Ezzel szemben a zömében ugyancsak alifás lipidekből származó, de a bakteriális degradáció következtében heterogén összetételű II. típusú kerogén olajtermelése alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik, és szélesebb hőmérséklet-intervallumot fog át (3/b ábra); az érés kezdeti szakaszában nagyobb, az érés előrehaladásával, a hőmérséklet növekedésével egyre kisebb molekulatömegű termékek képződnek (Hetényi, 1979, 1980, 1983/a, 1995, 1996/a, b).

Bár fő szabályozói a hőmérséklet és az idő, a kerogén transzformációját számos más, viszonylag kevésbé vizsgált környezeti paraméter is befolyásolja. A kezdeti kutatások, érthető módon, a hőmérséklet és az idő, valamint a migrációs folyamatokkal kapcsolatban elsősorban a nyomás szerepének elemzésére koncentráltak. Természetesen az említett környezeti jellemzőknek és a kerogén típusának a fosszilis energiahordozók képződésében játszott szerepét illetően is vannak még megválaszolatlan kérdések, mégis elmondhatjuk, hogy már lényeges információk birtokában vagyunk, és a kísérleti munka eredményeit sikerült a természetben lejátszódó folyamatokra is alkalmazni.

Kevesebbet tudunk az ásványoknak az olaj- és gázképződés folyamatára gyakorolt hatásáról. Bár az utolsó negyedszázadban ebben a témakörben is sok lényeges megállapítás született, a modellezése során kapott eredmények a természetes viszonyokra még nem adaptálhatók. Tényként szögezhetjük le, hogy az ásványok módosítják a kerogén degradációs folyamatát. A képződött fluidum mennyisége és összetétele is különbözik, ha a kerogén evolúcióját az ásványi mátrix jelenlétében vagy ennek eltávolítása után szimuláljuk. A hatás nemcsak a kerogén típusától, a kőzet ásványos összetételétől, valamint az ásványi és a szerves fázis arányától függ, hanem a degradáció hőmérsékletével és időtartamával is változik (Hetényi, 1983/b). Az ilyen típusú kísérletek eredményei fontos információkat szolgáltatnak egy adott kőzetben lejátszódó folyamatokról, a lelőhelytől és a kőzet összetételétől elvonatkoztatva azonban csak jelzésértékű információknak tekinthetők. Tekintettel a kőzetek szerves és ásványi alkotói közötti bonyolult kölcsönhatásokra, a kutatók többsége mind a szimulációs kísérleteknél (például Espitalié et al., 1984; Hetényi, 1995; Horsfield and Douglas, 1980; Huizinga et al., 1987), mind a termodinamikai számításoknál (Duin–Larter, 2001) inkább a fokozatos megközelítés módszerét választja. A tiszta, illetve egy-egy ásvánnyal kevert kerogén érési folyamatát összehasonlító kísérletek eredményei gyakran egy adott ásvány esetében is két, egymásnak látszólag ellentmondó (katalitikus és retenciós) hatást jeleznek. A katalitikus hatás főleg az olajablakot megelőzően és azt követően, a retenciós hatás inkább az

olajképződés során tapasztalható. A különböző típusú kerogének agyagásvány jelenlétében szimulált katagenezise igazolta, hogy a kerogén olajjá és gázzá történő konverziójának köztterméke, a sok poláros komponenst tartalmazó bitumen adszorbeálódik az agyagásványon, ezáltal csökken az adott kísérleti feltételek mellett képződő olaj mennyisége. A hőmérséklet emelkedésével, a növekvő reakciósebesség következtében, a retenciós hatás csökken, de a magasabb hőmérsékleten már kisebb molekulatömegű, könnyebb szénhidrogének képződnek (Hetényi, 1995).

Összefoglalás

A kőolaj és a földgáz az üledékes kőzetek szerves anyagának a betemetődéssel folyamatosan változó környezeti feltételek által előidézett degradációjával képződik, a geológiai szerves anyag szénülésének mellékterméke. A laboratóriumi szimuláció tanúsága szerint a geopolimer (a kerogén) érési folyamatában meghatározó a hőmérséklet, lényeges a geológiai idő szerepe, és fontos módosító hatása van a kőzet ásványos összetételének is.

Szimulációs kísérletek sorozata támasztja alá azt az első pillantásra is természetesnek tűnő feltevést, amely szerint a képződő fluidum mennyisége és minősége mindenképp előtt a kerogén kémiai felépítésének, ez pedig elsősorban a prekursor biopolimerek típusának függvénye. Az előadásban ismertetett kísérletsorozatok azonban világosan megmutatták, hogy a kerogén szénhidrogén-genetikai sajátosságait nemcsak a forrásul szolgáló biomassza összetétele, hanem a paleokörnyezeti feltételek által meghatározott képződési módja, a biopolimer/geopolimer átalakulás folyamata is döntően befolyásolja. Az azonos prekursor anyagból különböző módon – degradációval-rekondenzációval, az ellenálló biopolimerek szelektív megőrződésével vagy természetes szulfurizációval – létrejött kerogének termikus stabilitása, olaj- és gázpotenciálja, valamint a termikus evolúciójuk során képződött olajok kémiai összetétele jelentős mértékben eltér egymástól.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom valamennyi hazai, szerves geokémiai kutatásokkal foglalkozó kollégának. Az MTA X. Osztálya Szerves-geokémiai Albizottságának rendezvényein elhangzó előadások és az azt követő viták, a tudományos együttműködések révén közvetett vagy közvetlen módon mindannyi-

an hozzájárultak az itt ismertetett eredményekhez. Köszönöm az MTA Geokémiai Kutatólaboratóriuma, a Magyar Állami Földtani Intézet és a MOL Rt. munkatársainak segítségét. Név szerint is köszönetet mondok dr. Jámbor Áronnak és dr. Solti Gábornak, akik a kiváló kutatási nyersanyagot, a magyarországi maar típusú olajpalákat rendelkezésemre bocsátották

Köszönettel tartozom munkahelyem, a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszéke valamennyi jelenlegi és korábbi dolgozójának és hallgatójának. Tisztelettel emlékezem Grasselly Gyula akadémikusra, aki pályámon elindított, és köszönöm a tanszék következő vezetőjének, Szederkényi Tibor egyetemi tanárnak, hogy lehetővé tette kutatásaim további folytatását. Külön köszönetet mondok Pál Molnár Elemér egyetemi adjunktusnak az előadás demonstrációs anyagának elkészítésért.

Irodalom

- Behar, F. and Vandenbroucke, M. (1987): Chemical modelling of kerogens. *Organic Geochemistry*, 11, 15–24.
- Berkaloff, C., Casadevall, E., Largeau, C., Metzger, P., Peracca, S. and Virlet, J. (1983): The resistant polymer of the walls of the hydrocarbon-rich alga *Botryococcus braunii*. *Phytochem*, 22, 389–397.
- Brukner-Wein A. (1996): A magyarországi maar-típusú olajpalák oldható szerves anyagának komplex szerves geokémiai vizsgálata. In Hetényi (szerk.): *Maar-típusú olajpalák Magyarországon*. JATEPress, Szeged, 74–111.
- Brukner-Wein, A. and Hetényi, M. (1993): Relationship of the organic geochemical features of two maar-type Hungarian oil-shales. *Acta Geologica Hungarica*, 36/2, 223–239.
- Brukner-Wein, A., Sajgó, Cs. and Hetényi, M. (1998): Origin and preservation of organic matter in a Pliocene twin-crater. *Mineralogical Magazine*, 62, 248–249.
- Brukner-Wein, A., Sajgó, Cs. and Hetényi, M. (2000): Comparison of Pliocene organic-rich lacustrine sediments in twin craters. *Organic Geochemistry*, 31, 787–798.
- Derenne, S., Largeau, C., Brukner-Wein, A., Hetényi, M., Bardoux, G. and Mariotti, M. (2000): Origin and variations in organic matter abundance and composition in a lithologically homogenous maar-type oil shale deposit (Gérce, Pliocene, Hungary). *Organic Geochemistry*, 31, 787–798.
- Derenne, S., Largeau, C., Hetényi, M., Brukner-Wein, A., Connan, J. and Lugardon, B. (1997): Chemical structure of the organic matter in a Pliocene maar-type shale: Implicated *Botryococcus* race strains and formation pathways. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 61, 1879–1889.
- Dessort, D., Connan, J., Derenne, S. and Largeau, C. (1995): Relationships between chemical structure and activation energy spectra of algae and related kerogens. In

Organic Geochemistry: Developments and applications to energy, climate, environment and human history. 978–982.

- Duin and Larter (2001): Molecular dynamics investigation into the adsorption of organic compounds on kaolinite surfaces. *Organic Geochemistry*, 32, 143–150.
- Espitalié, J., Senga Makadi, K. and Trichet, J. (1984): Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 6, 365–382.
- Hably, L. and Kvacek, Z. (1997): Early Pliocene plant megafossils from the volcanic area in West Hungary. In Hably L. (ed.): *Early Pliocene volcanic environment, flora and fauna from Transdanubia, West Hungary*. Hungarian Natural History Museum, Budapest, 5–152.
- Hetényi, M. (1979): Thermal degradation of oil shale kerogen of Pula (Hungary) at 473 and 573 K. *Acta Miner. Petr. Szeged*, XXIV/1, 99–111.
- Hetényi, M. (1980): Thermal degradation of oil shale kerogen of Pula (Hungary) at 573–773 K. *Acta Miner. Petr. Szeged*, XXIV/2, 131–145.
- Hetényi M. (1983/a): *A kerogén evolúció laboratóriumi szimulálásának eredményei*. Kandidátusi értekezés, 1983, 129 o.
- Hetényi, M. (1983/b): Experimental evolution of oil shales and kerogens isolated from them. *Acta Miner. Petr. Szeged*, XXVI/1, 73–85.
- Hetényi, M. (1985): Organic geochemical features of the maar-type oil shales of Hungary. *Acta Miner. Petr. Szeged*, XXVII, 145–152.
- Hetényi, M. (1992): Organic geochemistry and hydrocarbon potential of Neogene sedimentary rocks in Hungary. *Journal of Petroleum Geology*, 15, 87–96.
- Hetényi, M. (1995): Simulated thermal maturation of type I and III kerogens in the presence and absence of calcite and montmorillonite. *Organic Geochemistry*, 23, 121–127.
- Hetényi M. (1996/a): A magyarországi maar-típusú olajpala kerogének szerves geokémiai jellemzése. In Hetényi (szerk.): *Maar-típusú olajpálák Magyarországon*. JatePress, Szeged, 1999, 34–73.
- Hetényi M. (1996/b): Az egyes maar-típusú olajpala telepek szerves anyagának geokémiai jellemzése: azonosságok és különbségek. In Hetényi (szerk.): *Maar-típusú olajpálák Magyarországon*. JatePress, Szeged, 34–73.
- Hetényi, M. (1998): Oxygen index as an indicator of early organic maturity. *Organic Geochemistry*, 29, 63–77.
- Hetényi M. and Brukner-Wein A. (1993): Effect of the micro-paleoenvironment to the organic geochemical features of kerogens formed in volcanic crater lakes. *Organic Geochemistry, Abstracts of the 16th International Meeting on Organic Geochemistry*. Stavanger, 335–338.
- Hetényi, M. and Kedves, M. (1991): Relations between the hydrocarbon genetic features of kerogens and their biological precursor material. *Exploration Geochemistry, 1990, Proceedings of the Third International Joint Symposium of the AGC and AEG*, 128–132.
- Hetényi, M. and Pápay, L. (1986): Type and evolution stage of Hungarian oil shale kerogens. *Acta Miner. Petr. Szeged*, XXVIII, 109–116.

- Hetényi, M. and Sirokmán, K. (1978): Structural information on kerogen from the Hungarian oil shale. *Acta Miner. Petr. Szeged*, XXIII/2, 211–222.
- Horsfield B. and Douglas, A. G. (1980): The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1119–1131.
- Huizinga, B. J., Tannenbaum E. and Kaplan, I. R. (1987): The role of minerals in the thermal alteration of organic matter III. Generation of bitumen in laboratory experiments. *Organic Geochemistry*, 11, 591–604.
- Jámbor, Á. and Solti, G. (1975): Geological conditions of the Upper Pannonian oil shale deposit recovered in the Balaton Highland and at Kemeneshát. *Acta Miner. Petr. Szeged*, XXVII, 73–85.
- Kedves, M., Párdutz, Á., Madarász M., Tombácz, D., Horváth, A., Szécsényi, A., Sas-halmi, I., Terbe, Zs., Horváth, E. and Kovács E. (2000): LM, SEM and TEM investigations on partially degraded *Botryococcus braunii* Kütz. Colonies from Hungarian Upper Tertiary oil shale I. *Plant Cell Biology and Development* (Szeged), 12, 63–86.
- Largeau, C. and Derenne, S. (1993): Relative efficiency of the Selective Preservation and Degradation Recondensation pathways in kerogen formation. Source and environment influence on their contributions to type I and II kerogens. *Organic Geochemistry*, 20, 611–615.
- Mackenzie, A. S. and Quigley, T. M. (1988): Principles of geochemical prospect appraisal. *AAPG Bull.*, 72, 399–415.
- Nagy, E. (1997): A palynological study of the Transdanubian alginites. In Hably L. (ed.): *Early Pliocene volcanic environment, flora and fauna from Transdanubia, West Hungary*. 5–152.
- Orr, W. L. (1986): Kerogen/Asphaltenes/Sulfur relationship in sulfur-rich Monterey oils. In *Advances in Organic Geochemistry, 1985*. Ed. By Leythaeuser, D. and Rullkötter, J. Pergamon Press, 499–516.
- Sajgó Cs. (1996): Olajpalák pirolízis-gázkromatográfiás vizsgálata. In Hetényi (szerk.): *Maar típusú olajpalák Magyarországon*. JatePress, Szeged, 112–166.
- Solti, G. (1990): Oil shales of Hungary. In Russel (ed.): *Oil Shales of the World*. Pergamon-Press, 412–450.
- Solti and Vető (1989): Lithology and geochemistry of the lacustrine sediments filling the basalt tuff crater (Upper Pliocene, Hungary) – Implications for paleoenvironment. *10th IAS Regional Meeting Abstracts*, 217–219.
- Tegelaar, E. W., Leeuw, J. W., Derenne, S., Largeau, C. (1989): A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 53, 3103–3106.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1978): *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin.
- Vitorovic, D. (1980): Structure elucidation of kerogen by chemical methods. In Durand, B. (ed.): *Kerogen*. Éditions Technip, Paris, 301–338.
- Welte, D. H. (1970): Organischer Kohlenstoff und die Entwicklung der Photosynthese auf der Erde. *Naturwissenschaften*, 57, 17–23.

Zoran Maksimović

AZ MTA TISZTELETI TAGJA

GENESIS OF SOME MEDITER- RANEAN KARSTIC BAUXITES AND KARSTIC NICKEL DEPOSITS

Elhangzott 2001. október 9-én

Introduction

The main task of geochemistry as science is to study the chemical processes occurring in Nature and behavior of chemical elements under different conditions on the Earth. The elements could be dispersed in these processes or, in some cases, concentrated giving rise to the formation of different mineral deposits. One of these global processes which started on the surface of the Earth very early, since the oldest Precambrium, about 3.0 billion years ago (*Sidorenko and Tenyakov, 1979*) and has been active to the present time, is concentration of alumina during the weathering and formation of bauxites.

The process of bauxite formation is one of the most striking manifestation of the humid lithogenesis on Earth. Only this process includes: actually full decomposition of silicates and aluminosilicates, and high grade differentiation of principal rock-forming elements, as well as trace elements. This is the reason why lateritic-bearing weathering crusts and their redeposited material are used in paleoclimatic and paleogeographic reconstructions as indicator of hot, humid climate and relatively calm tectonic conditions, both of which are favorable for intense and deep decomposition of silicate and aluminosilicate rocks.

This process has attracted the interest of researchers since *Bertier* (1829) discovered a sediment rich in Al_2O_3 in the limestones of the locality Les Baux, in Southern France, and called it *bauxite*. Later by this name were called the products of lateritic weathering of basalts in Germany (*Liebrich*, 1892). Therefore, bauxites could be formed by deep lateritic weathering of aluminosilicate rocks *in situ*, as part of the weathering crust, and in karstic environment, karstic depressions and sinkholes. For this reason, we have *lateritic bauxites* and *karstic bauxites*. While the formation of lateritic bauxites is relatively well defined, the genesis of karstic bauxites was the subject of different theories and hypotheses (*Bárdossy*, 1982; *Bárdossy and Aleva*, 1990).

In this paper I shall present my results and experience of mineralogical and geochemical studies of karstic bauxites in the former Yugoslavia, Greece, France and Jamaica, and also of karstic nickel deposits in Greece and Yugoslavia.

Relationship between weathering crusts, karstic bauxites and karstic nickel deposits

The oldest weathering crust known so far in the Balkan Peninsula has been developed on ultramafic rocks and has been redeposited and fossilized in the Paleozoic sediments of Radočelo Mt., Serbia, in the form of Ni-Fe ores. The relics of this weathering crust was found in the form of metamorphosed, talcose serpentinite with occurrence of green Ni-bearing talc (*Maksimović et al.*, 2000).

From the Middle to Upper Triassic three horizons of karstic bauxites had occurred in the Dinarides (*Grubic*, 1975). A relic of the weathering crust on aluminosilicate rock from this period was found only in the locality Ljuša, in Central Bosnia (*Trubelj and Maksimovic*, 1983). In this case, lateritic bauxites have been developed on the Middle Triassic spilite-keratophyre, and represent the only occurrence of lateritic bauxites in the Balkan Peninsula.

The distribution of karstic bauxites in the Upper Jurassic in Yugoslavia and Greece (*Papastamatiou*, 1964; *Grubić*, 1975) indicates that weathering crusts existed on the Balkan Peninsula during this time-span. The relics of the weathering crust, however, were not found. According to the very heterogeneous trace element abundances in the Upper Jurassic bauxites of Montenegro (*Maksimovic*, 1976b), the weathering crust in that area was

developed on different aluminosilicate rocks. It seems very likely that the products of the Upper Jurassic weathering crust were mostly argillaceous: it might be indicated by the pronounced enrichment „*per descensum*” of many trace elements, which took place simultaneously with the bauxitization of the argillaceous material collected in karstic depressions (Maksimović, 1976a; Maksimović and Roaldset, 1976).

The maximum of bauxitization in the Mediterranean areas coincides with extensive development of weathering crust in Cretaceous and Tertiary. Types of the development of weathering crusts during Low Cretaceous and Paleogene indicate the processes without efficient leaching of silica. Therefore, in this area in that time-span were not formed lateritic bauxites or laterites *sensu stricto*, but the weathering crust of the kaolin type (Fig. 1).

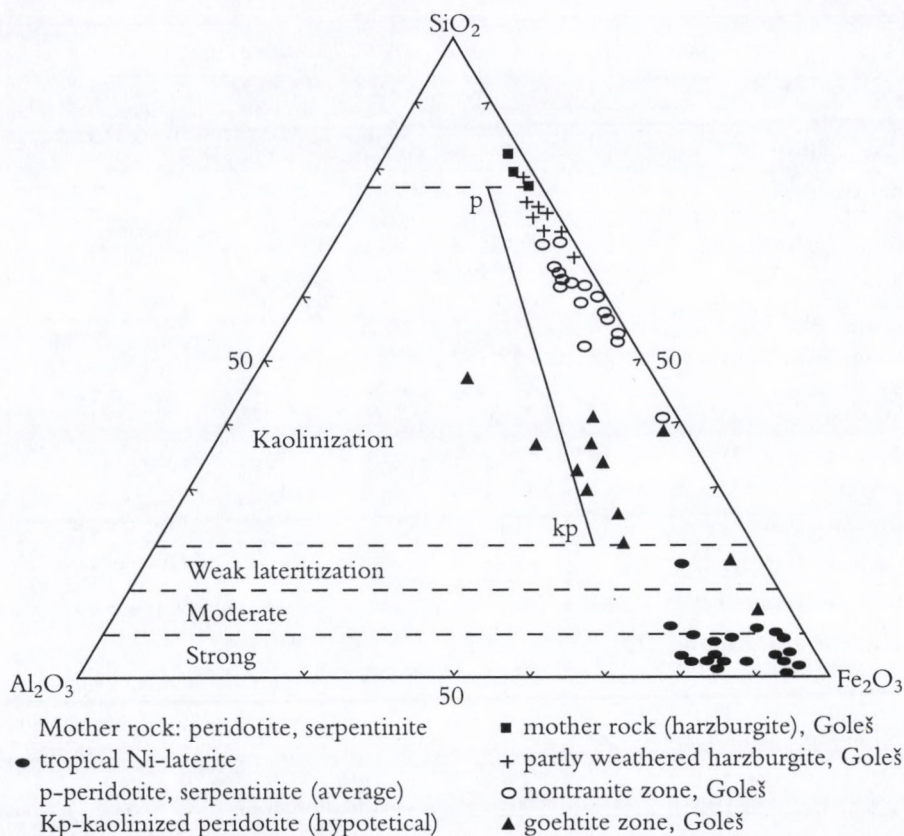


Figure 1. Tropical Ni-laterites (Schellmann, 1981), and the products of the Ni-bearing weathering crust in the locality Goleš (Kosovo), plotted in the triangular graph SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 .

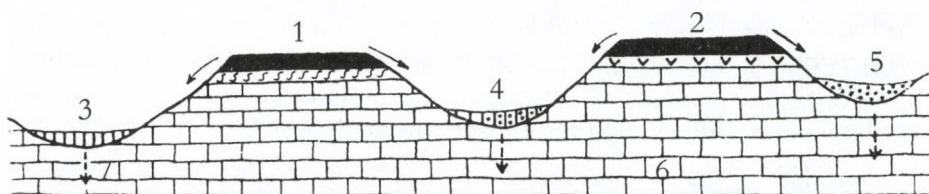


Figure 2. A schematic section of the formation of Lower Cretaceous karstic bauxites and karstic nickel deposits in the Central Greece. 1 – weathering crusts on schists; 2- weathering crust on ultramafic rocks; 3- karstic bauxites; 4- mixed karstic bauxites and ferruginous bauxites; 5- karstic nickel deposits

Table 1. Nickel content in some karstic bauxites and karstic nickel deposits

	Average Ni content in the ore (%)	Maximum Ni content (%)*	Form of Ni occurrence	
Bauxite deposits:				
Štitovo, Montenegro, Yu. $n = 8$	0.02	> 1.0	(ore)	associated with lithiophorite
Vlasenica, eastern Bosnia $n = 279$	0.3	0.1	(ore)	not known
Mount Zion, Jamaica $n = 54$	0.4	> 1.0	(ore)	associated with lithiophorite
Les Codouls, France $n = 54$	0.05	31.97	(minerl)	takovite
Sideritis, Parnass Mt., Greece $n = 4$	0.08	0.18	(ore)	takovite
Mandra II, Greece, $n = 7$	0.09	0.70	(ore)	Ni-serpentine
Grebnik Mt., Kosovo $n = 28$	0.16	5.10	(mineral)	Ni-chlorite
Marmara, Greece, $n = 7$	0.34	30.18	(mineral)	brindleyite
Karstic nickel deposits:				
Marmeiko, Greece $n = 9$	0.80	2.75	(ore)	not known
Neon Kokkinon, Greece $n = 16$	1.13	4.00	(ore)	nepouite, takovite, new Ni-mineral**
Village Ba, Serbia, Yu. $n = 16$	2.20	11.60	(ore)	nepouite, takovite, new Ni-mineral**

* in the basalt part of the deposit; n = number of samples.

** a hydrous nickel and aluminium layer silicate indicates in the further text as „new mineral”.

Such development of the weathering crusts corresponds to the Dietz-Holden model of the relative positions of the continents (*Dietz-Holden, 1970; Bárdossy, 1973*) in a subtropical climatic range. Taking into account the composition of the weathering end products, it seems conceivable, paleoclimatologically, that in the Lower Cretaceous and Paleogene weathering conditions were less intense than in tropical humid regions. They resulted in the development of the red, kaolinic weathering crust, without free hydrated aluminium oxides.

Development of the Lower Cretaceous and Paleogene weathering crusts has been essential for the formation of karstic bauxites and karstic nickel deposits. Clayey products of weathering of aluminosilicate rocks, washed down from surrounding weathering crusts and accumulated in karstic depressions, represented the initial material for the formation of karstic bauxites. On the other hand, ferruginous-clayey products of the weathering of ultramafic rocks, rich in Fe and Ni, accumulated in the karstic depressions, gave rise to the formation of karstic nickel deposits (*Fig. 2*). However, in many localities in Greece and the former Yugoslavia were formed karstic deposits which are intermediate between bauxites and bauxitic Ni-Fe ores. Initial material for these deposits, derived from different sources, gave rise to the formation of deposits of different composition. Ni-content in these deposits increases with the contribution of material of ultramafic origin (*Table 1*). Therefore, there is no sharp boundary in composition between karstic bauxites and karstic nickel deposits, which with their geologic position confirm their genetic relationship.

The role of karstic environment in the process of bauxitization

The hypothesis of the important role of karstified footwall carbonate rock in the bauxitization process is not new, and was proposed by many geologists (see, for example: *Bonte, 1970; Bárdossy, 1970*). The author's opinion is that a karstified footwall carbonate rock in an indispensable setting for the bauxitization of argillaceous material accumulated by surface waters.

A question may arise: how can be explained the red kaolinic weathering of aluminosilicate rocks without free aluminium hydroxides and, simultaneously, bauxitization of this material taking place in a karstic environment within short distances, ranging from a few hundred meters to a few kilome-

ters. This phenomenon is well exhibited in two bauxite regions: in Vlasenica, in eastern Bosnia, and in the Grebnik Mt., in Kosovo (*Maksimović, 1980*). In both areas the relics of the Cretaceous red kaolinic weathering crust on aluminosilicate rocks occur very close to the bauxite deposits of the same age. The answer to the above question can be found in other localities: in Greece (Lokris area, Eleusis area, Euboea Island) and Jamaica.

A classical explanation of the bauxitization process is based upon the solubility curves of Al_2O_3 and SiO_2 (*Keller, 1962*). Between pH 5.5 and 9.5, SiO_2 is more than 30 times more soluble than Al_2O_3 or $\text{Al}(\text{OH})_3$. pH of the circulating waters in limestones is controlled by the equilibria between CO_2 content in the water and that of the air, and must be close to 8.4 (*Wedepohl, 1971*). Therefore, it is considered that, due to its chemical influence, a karstic environment will promote a more rapid removal of silica.

The most important factor for the bauxitization, however, is periodical percolation of the large amounts of surface water through the accumulated argillaceous material, which occurs above the water table, to promote efficient leaching of silica. The phenomenon is very similar to the washing of a precipitate in a funnel during a chemical analysis, when excessive washing dissolves some of the precipitate. *Pedro and Berrier (1966)* have shown under laboratory conditions that kaolinite can be chemically affected and transformed into boehmite by washing it one year with pure tepid water (65 °C; pH 6).

Compared with the weathering of silicate rocks under the same climatic conditions, the argillic material washed into karstic environment will be much more exposed to leaching because of the larger amount of percolating water. Therefore, during subtropical climatic conditions in Cretaceous and Tertiary, bauxitization took place only in karstic environment, while simultaneously a red kaolinic weathering crust has been developed on surrounding silicate rocks.

It is generally recognized that bauxite genesis is a complex chemical process controlled by an interplay of climatologic, geologic and hydrologic factors. The form in which the „mobile” trace elements have been transported by the weathering solutions is not well known and may differ from element to element. Hydroxides, (hydro) carbonates and various types of (organic) complexes are the most likely possibilities (*Lelong et al., 1976; Maksimović, 1976b*).

Trace elements in karstic bauxites and karstic nickel deposits

1. In karstic bauxites

Geochemical study of more than 150 Mediterranean karstic bauxites has shown a great variability of trace element content, not only between certain bauxite-bearing areas, but between deposits in the same area, and even in the frame of one deposit.

Very uniform content of trace elements in the Cretaceous bauxites in Ariège indicated the uniform composition of source rocks (Caillère et al., 1976). In other bauxite-bearing areas (Var, France; Central Greece; Vlasenica, Bosnia; Grebnik, Kosovo; Pocuta, Tara, Western Serbia etc.) Cretaceous bauxites have shown a great variability in the trace element content. For the study of origin of bauxites the best is the combination of geochemical investigation with the study of detrital minerals in bauxites and geological situation in the area, including the relics of the weathering crusts. It was done in the Vlasenica area in East Bosnia, with the conclusion that bauxites are of complex origin: from acid, mafic and ultramafic rocks, as well as metamorphic and older sedimentary rocks (Maksimović et al., 1983).

Differences in trace element content are especially apparent when bauxites of different age are compared (Fig. 3). Triassic bauxites of the former Yugoslavia are the poorest in trace element content of all Mediterranean bauxites weather occurring in Slovenia, Bosnia or Montenegro. It indicates the similar composition of the source rocks in all these areas. Upper Jurassic bauxites of Montenegro and the Central Greece are very close in trace element composition, as well as the metabauxites from Naxos Island, in Greece. This fact enabled to determine the Upper Jurassic age of metabauxites based only on geochemical criteria (Feenstra and Maksimović, 1985). The Cretaceous bauxites of the Former Yugoslavia, Greece and France show great variations in the trace element abundances, especially when the parent rocks are of very different composition. That is the case of the contribution of material from the Cretaceous weathering crust on ultramafic rocks, which is rich in Fe, Cr, Ni, and Co. As a result some bauxite deposits of this age are enriched in these elements in proportion of introduction of material of ultramafic origin.

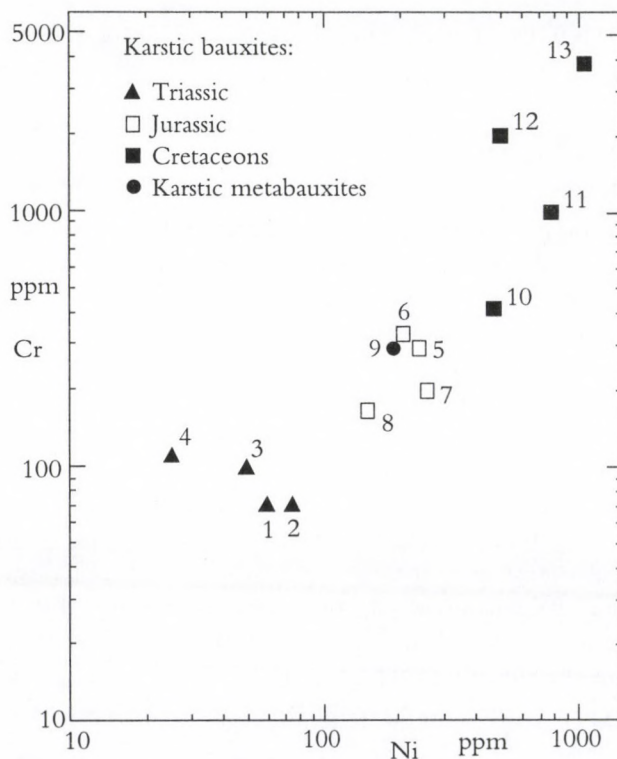


Figure 3. Cr – Ni variation diagram for Triassic, Jurassic and Cretaceous bauxites of the former Yugoslavia and Central Greece, and for metabauxites from Naxos Island, Greece.

1. Gornje Polje, Piva, Montenegro (Maksimovic, 1976b); 2. Lateritic bauxite, Ljuša, Bosnia (Trubelja and Maksimovic, 1983); 3. Bjelaj, Bosnia (Trubelja et al., 1986); 4. Kopitov Grič, Slovenia (Maksimovic and Buser, 1983); 5. Nikšić, Montenegro; 6. b_1 - horizon, Central Greece (Maksimovic and Papastamatiou, 1973); 7. b_2 - horizon, Central Greece; 8. Logatec, Slovenia (Maksimovic and Buser, 1983); 9. Naxos Island, Greece (Feenstra and Maksimovic, 1985); 10. Vlasenica, Bosnia (Maksimovic et al., 1983); 11. b_3 - horizon, Central Greece; 12. Pocuta, Tara, Western Serbia; 13. Grebnik, Kosovo.

The most important process during the formation of bauxites was the removal of silica from argillaceous material accumulated in the karstic depressions. This process was the most effective in the evolution of a deposit and affected not only silica, but all the elements which were susceptible to migration. Therefore, when removal of silica started there was also a migration „*per descensum*” of all mobile trace elements, and before the hanging wall was deposited the primary distribution pattern was formed *in situ*.

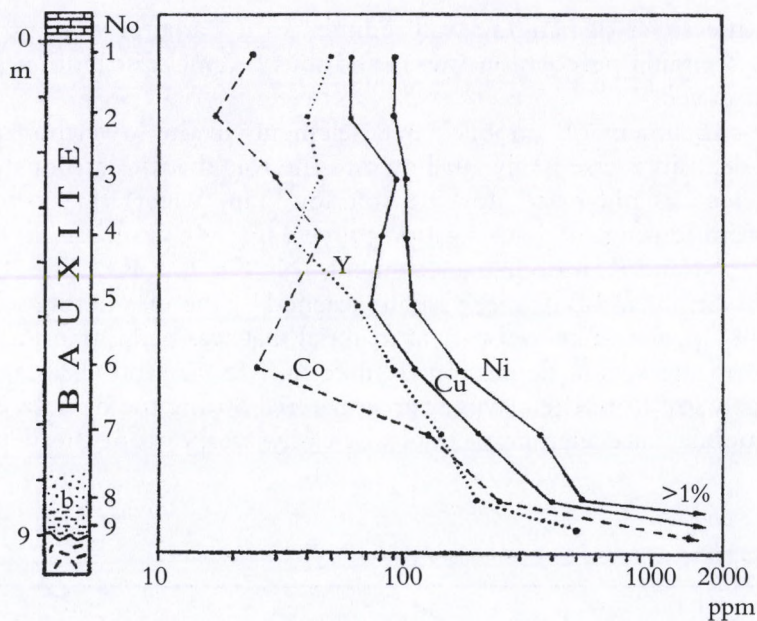


Figure 4. Distribution pattern of some trace elements along a vertical profile in the Upper Jurassic bauxite deposit Štitovo, near Nikšić, Montenegro. 1–8 boehmitic bauxite; 9. black, Mn-bearing clay (lithiophorite, kaolinite, boehmite); 10 – level of occurrence of hydroxylbastnäsite.

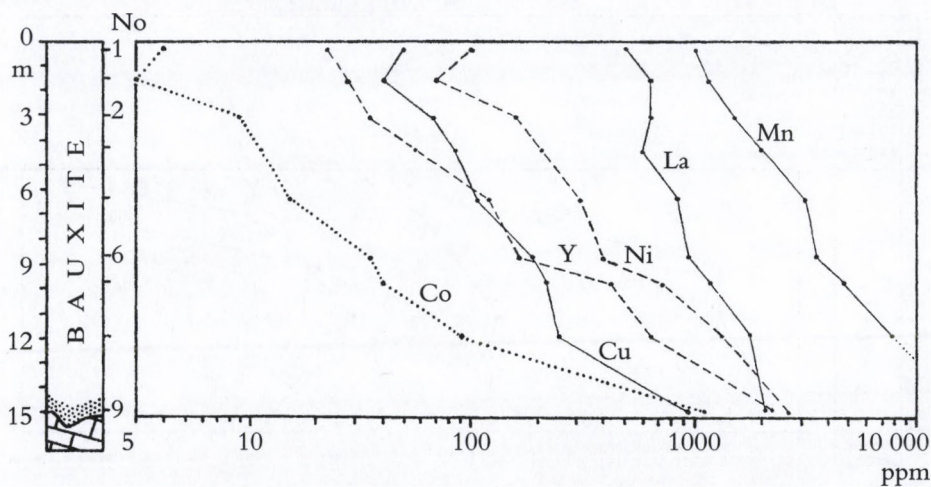


Figure 5. Distribution of some trace elements along a vertical profile in the Mount Zion bauxite deposit, Jamaica.

Below the cover of hanging wall sediments the bauxites were protected from descending percolation waters and thus original distribution pattern was conserved.

The enrichment of „mobile” trace elements in the lowermost part of karstic deposits is essentially attributed to the role that the carbonate foot-wall played as pH-barrier for the solution (rain water) that percolated downwards during the bauxitization process (Fig. 4). Concurrent with Si, Mg, Ca, Na and K, mobile trace elements (Ni, Co, Cu, REE, Be, Li, Mo, Zn, Mn, Sr, Pb and Ba) were partially leached by the weathering solutions from the upper and central part of material that was being transformed to bauxite in the karstic depression. Unlike Si, Mg, Ca and alkalies, which are largely lost from the clayey source material during the bauxite genesis, most mobile trace elements could not easily escape from the deposit as

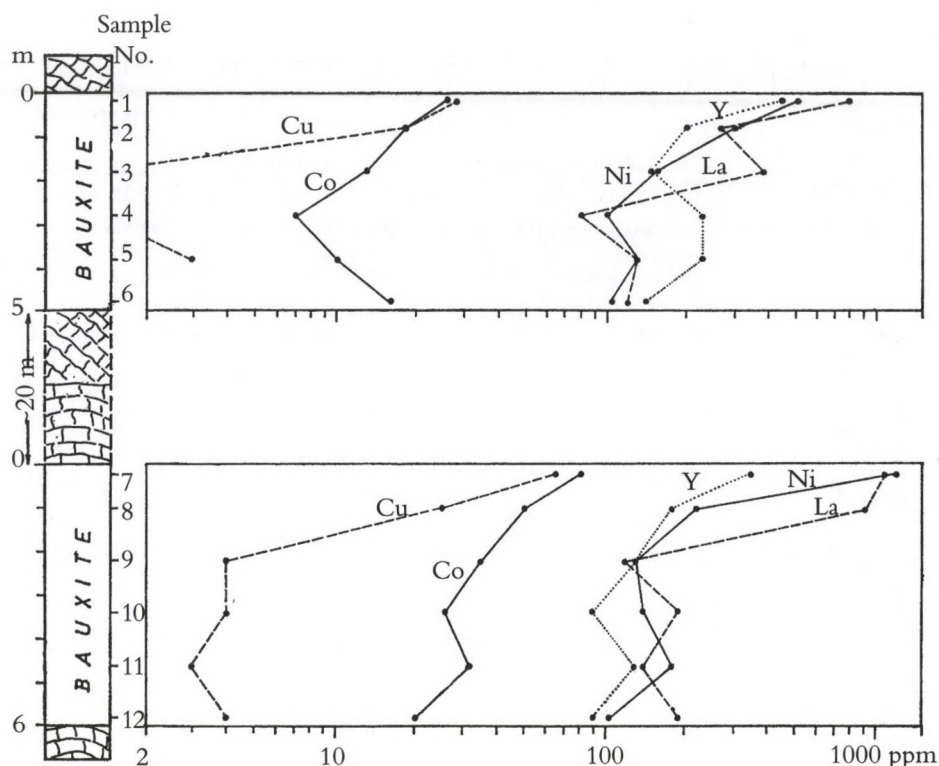


Figure 6. Distribution of Cu, Co, Ni, Y and La along a vertical profile in an overturned bauxite deposit Les Codouls in Southern France (Maksimovic and de Weisse, 1988).

they were in varying degrees precipitated in the basal part, where the solutions became more alkaline due to interaction with the carbonate footwall. During this process most „mobile” trace elements were not removed to a great extent from the bauxitizing material.

Trace elements, such as Ga, Cr, V, Nb, Zr and Sc, that are quite resistant to intensive chemical leaching, and thus enriched in bauxites, do not migrate as the „mobile” elements during the bauxite genesis. In most karstic bauxites the „immobile” trace elements are distributed fairly homogeneously but in others their content fluctuate widely if the parent material of the bauxite was heterogeneous in composition.

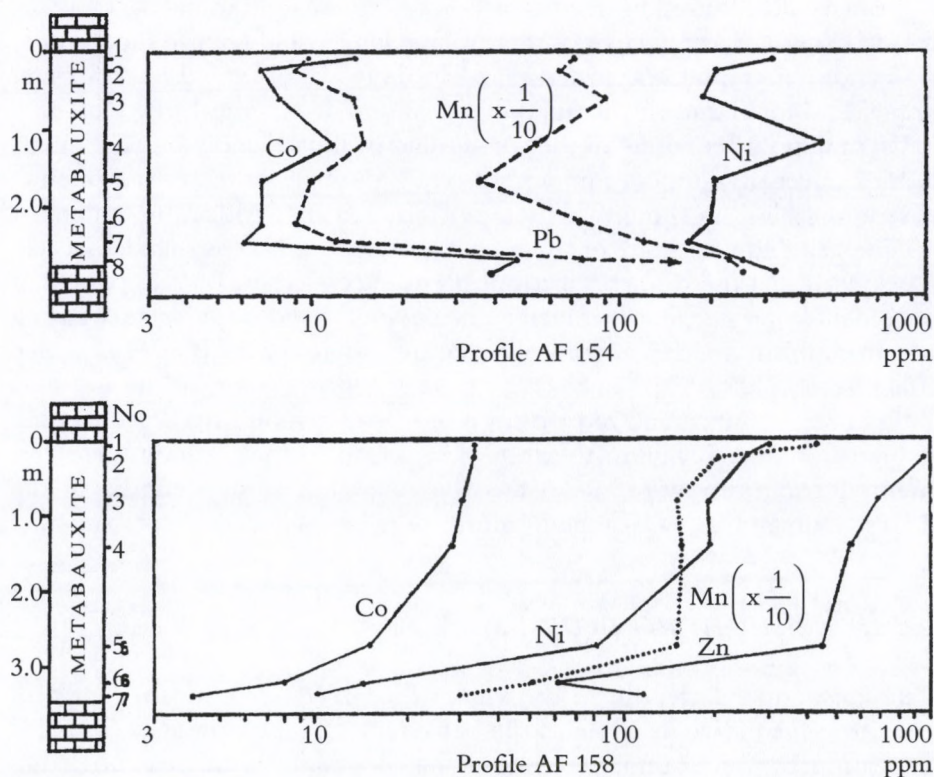


Figure 7. Distribution of trace elements along vertical profiles in the deposits of karstic metabauxites in the Naxos Island, Greece (Feenstra and Maksimovic, 1985).

Profile AF 154: M2-temperature is estimated at $\sim 600^\circ\text{C}$. According to the distribution of trace elements the deposit is in normal stratigraphic position.

Profile AF 158: Maximum temperature reached during the M2-metamorphism is estimated at $\sim 420^\circ\text{C}$. According the distribution of trace elements the deposit is in inverse position.

Enrichment of the mobile trace elements towards the base of the deposit was observed in many karstic bauxite deposits in Greece, former Yugoslavia and Southern France. Identical trace element pattern was found in the Miocene-Pliocene bauxites of Jamaica, which are not covered by sediments and probably are still in the stage of formation (Maksimović, 1978) (Fig. 5). Distribution of trace elements in two bauxite layers in the Les Codouls deposit, in Southern France, show a well marked „upward” enrichment and an inverse distribution pattern, which is compatible with the inverse position of bauxite layers (Maksimović and de Weisse, 1979) (Fig. 6).

Primary distribution of trace elements was discovered in karstic bauxites formed „*in situ*” irrespective of their mineralogical and chemical composition and stratigraphic and structural position. It was observed in horizontal deposits, and in steeply inclined, vertical and even overturned bauxite beds; in deposits exposed on the surface and in those deeply buried under a thick cover of sediments; in deposits without traces of secondary phenomena, as well as in those in which deferrization or pyritization occurred.

The geochemical study of the metabauxites from Naxos Island, Greece, has shown that the primary distribution of trace elements has remained as an indelible print, even in metabauxites which have undergone a strong metamorphism in the amphibolite facies, up to 650 °C (Feenstra and Maksimović, 1985) (Fig. 7).

Erosion, transport and redeposition of karstic bauxites may result in the degradation and finally, in the total destruction of the primary trace element distribution patterns. That is the case with some deposits of the Transdanubian Central Range in Hungary (Maksimović et. al., 1991).

2. In karstic nickel deposits

The karstic nickel deposit in the village Ba, in Western Serbia, represent the most instructive example of the behavior of trace elements in a karstic environment. Better understanding of the geochemistry of karstic bauxites I owe to the study of this locality in the beginning of fifties.

The karstic nickel deposit in the village Ba is a rare deposit of this kind, with a variety of nickel- and chromium-bearing clay minerals. In this locality karstification of limestone along the contact with serpentinite has produced vertical karstic forms, up to 50 m in diameter and very deep (more than 100 m), which have been filled mostly with material of ultramafic

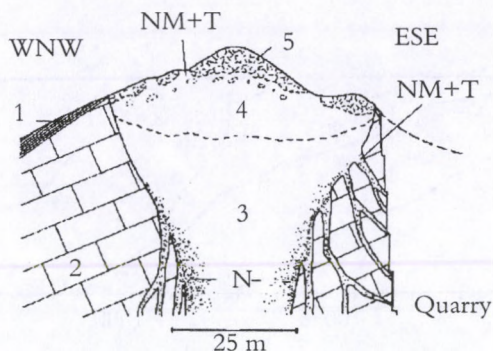


Figure 8. A schematic section through the karstic nickel deposit in the village, Ba Serbia.

1. Paleozoic schist; 2. Triassic limestone; 3. Partly decomposed Ni-Cr-bearing smectite; 4. Goethite zone; Ferricrete and silcrete; N= Nepouite; T= Takovite; NM= „New mineral”.

origin. Chemical weathering of this material was also influenced by the presence of limestone. As a result, a complex zonation of weathering products occurred (Maksimović, 1952; Maksimović and Crnković, 1968).

The lower portion of this deposit (Fig. 8) consists of green Ni-Cr-bearing smectite. This mineral contains about 5.0% Fe_2O_3 and 0.3% FeO , and partly is decomposed giving rise to the formation of goethite. Nepouite and Cr-halloysite occur in this zone. Nepouite is confined to the contact with limestone, thus exhibiting another zoning which is perpendicular to the contact with the carbonate geochemical barrier. In the oxide zone on the surface and below, goethite is the most abundant mineral containing from 0.1 to 0.75% Ni. In this zone veins, patches and nests of takovite, halloysite, alophane and a „new nickel clay-like mineral” occur, forming fine-grained mixtures. Below the goethite zone, nepouite is highly concentrated in the contact zone with limestone. Nepouite even penetrates into limestone, forming veins very rich in nickel. The weathering process is still active, even under the present, temperate climate, according to the fresh, green Ni-rich coatings on limestone opened by quarry. The nature of Ni-solutions forming nepouite in the karstic environment is not known. The association of nepouite with Ni-Mg calcite (Maksimović and Stupar, 1953) is suggesting the possibility of bicarbonate complexing. In this deposit, in the contact zone with limestone, Mn and Co are also concentrated, which is a characteristic feature of all karstic deposits.

By redeposition of ferruginous, clayey material from the Lower Cretaceous weathering crust on ultramafic rocks in the Balkan Peninsula, so

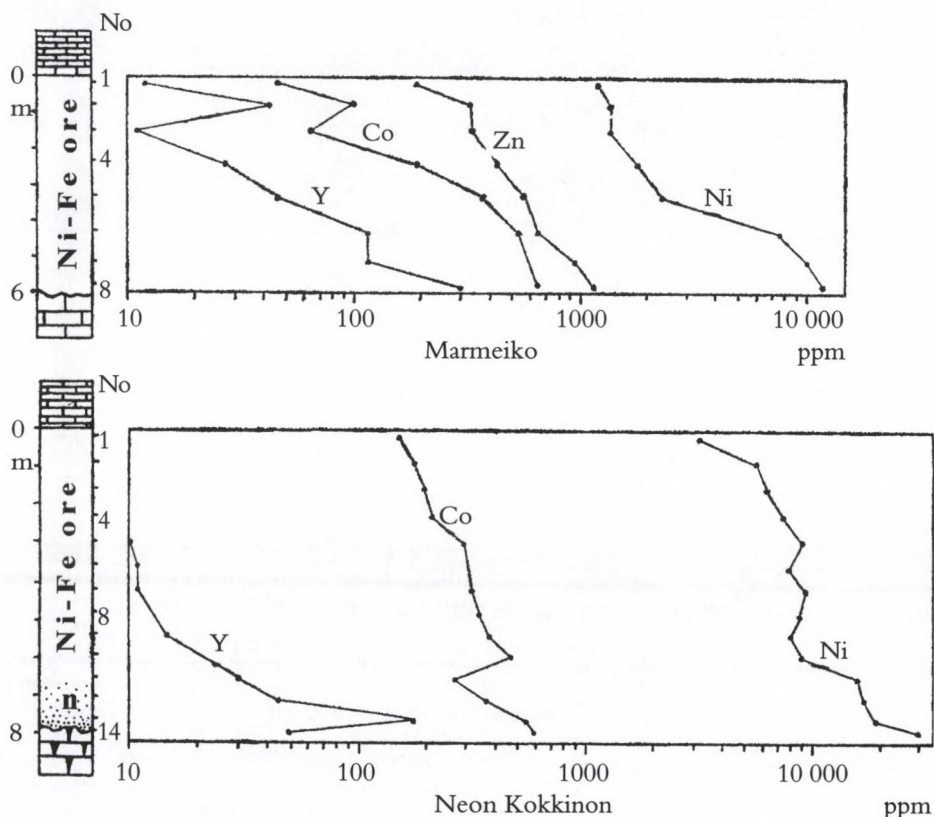


Figure 9. Vertical distribution of Ni and other trace elements in the karstic nickel deposits in the Lokris area, Central Greece (n = the zone of occurrence of nepouite).

called Ni-Fe ores have been formed. When this material was accumulated in the karstic depressions, the same process of leaching of „mobile” elements has occurred, as in the process of bauxitogenesis. Being the dominant „mobile” element, nickel was highly concentrated near the footwall of this ores, giving rise to the formation of authigenic nickel clay-like minerals. In this way have been formed karstic nickel deposits, as in the Lokris area of the central Greece. In the Neon Kokkinon deposit, Ni content at the base of the deposit attained 4–6%, mostly in the form nepouite. Primary distribution pattern of trace elements is clearly established in these deposits (Fig. 9), indicating the identical conditions of formation as in the case of karstic bauxites.

All evidence indicates that enrichment „*per descensum*” in bauxites and karstic nickel deposits was a general process, which occurred in all karstic deposits formed *in situ*. It took place under the conditions of most effective leaching of argillaceous material collected in karstic depressions. It was generally not affected by subsequent geologic processes, except the redeposition, and represent the primary, syngenetic distribution of trace elements. Phase transformations in diagenetic and epigenetic stage occurred in the framework of this original, „frozen” distribution pattern.

Authigenic nickel and RE minerals

Concentration of „mobile” trace elements in the lowermost parts of karstic deposits gave rise to the formation of their authigenic minerals. The most interesting are the minerals of nickel and those of the REE. These elements originate from different rock sources and only in the karstic environment they may form this unusual mineral association in the Nature.

The formation of authigenic minerals of Ni and REE has been the result of several factors:

1. The relatively high initial content of these elements in the original-clayey material. The border level of Ni for the formation of nickel clay minerals was found to be around 500 ppm Ni in the average bauxite layer (Table 1). For the RE minerals this border level was found to be around 1000 ppm of the total REE (Table 3).
2. The strong downward migration of Ni and REE has been caused by percolating waters in a highly drained karstic environment.
3. The footwall carbonate rock acted as an effective alkaline barrier for descending solutions, causing the concentration of nickel and REE, and other „mobile” trace elements.

Authigenic nickel and nickel-aluminium clay-like minerals

These minerals form green to bluishgreen coatings on the footwall carbonate rock of karstic bauxites, with sporadic thickening up to 12 mm. In karstic nickel deposits these minerals can form accumulations up to 10–15 cm in thickness.

Table 2. Authigenic nickel clay-like minerals and the new RE-minerals found in karstic bauxites and karstic nickel deposits

Ni-minerals:	
Nepouite ¹ :	$\text{Ni}_{2.77} \text{Mg}_{2.22} \text{Si}_{2.00} \text{O}_5 (\text{OH})_4$
Brindleyite ² :	$(\text{Ni}_{1.31} \text{Mg}_{2.26} \text{Fe}^{2+}_{.05} \text{Al}_{1.03}) (\text{Si}_{1.49} \text{Al}_{.51}) \text{O}_5 (\text{OH})_4$
Takovite ³ :	$\text{Ni}_6 \text{Al}_2 (\text{OH})_{16} (\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
„New Mineral” ⁴ :	$\text{Ni}_{1.99} \text{Al}_{2.0} (\text{Si}_{1.91} \text{Al}_{.07}) \text{O}_6 (\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
RE-minerals:	
Monazite-(Nd) ⁵ :	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{La} \dots)_{4.04} \text{Ca}_{.29} (\text{P}_{3.64} \text{S}_{0.17})_{3.8}$
Synchysite-(Nd) ⁶ :	$\text{Ca}_{1.05} (\text{Nd}, \text{La}, \text{Y} \dots)_{1.0} \text{F}_{1.04} (\text{CO}_3)_{1.9}$
Hydroxylbastnäsite-(Nd) ⁷ :	$(\text{Nd}, \text{La}, \text{Pr} \dots)_{.99} (\text{CO}_3)_{1.03} [(\text{OH})_{.55} \text{F}_{.38}]_{.93}$
Hydroxylcarbonate-(Nd) ⁸ :	$(\text{Nd}, \text{La} \dots) \text{CO}_3 \text{OH}$
Hydroxylcarbonate-(La) ⁸ :	$(\text{La}, \text{Nd} \dots) \text{CO}_3 \text{OH}$

¹ Locality Ba (anal. J. Scoon; Maksimovic, 1973);

² Electron probe analysis (Maksimovic and Bish, 1978);

³ Bish and Brindley (1977);

⁴ Maksimovic (1997);

⁵ Maksimovic and Pantó (1980);

⁶ Maksimovic and Pantó (1981);

⁷ Maksimovic and Pantó (1985a);

⁸ Pantó and Maksimovic (2001).

Karstic environment is poor in silica but rich in alumina. Therefore, nickel clay-like minerals have either relatively low SiO_2 content, or are silica free. Usually they are hydrated Ni-Al minerals.

Ni and Al behave differently in the weathering processes. Eh has no effect on Al, and also, on Ni under oxidizing conditions. Their migration and deposition, however, is strongly dependent on pH. For instance, solid $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) is stable over a wide pH range, 3.7–11.3, assuming an activity of $\text{Ni} = 10^{-4}$ (Brookins, 1988). According to the same author, Ni in the system Ni-O-OH, and the activity of $\text{Ni} = 10^{-4}$, has a rather narrow

Table 3. Total REE in some karstic bauxites and karstic nickel deposits containing authigenic RE minerals

Deposit	Number of analyses (n)	Average REE content in the ore (ppm)	REE content in the mineral (%) ^a	Form of REE occurrence
Nazda, Vlasenica, Bosnia	59	1140	11.1	Nd-goyasite
			63.3	Bastnäsitate-(Ce)
Marmeiko nickel deposit, Greece	9	1153	61.5	Hydroxylbastnäsitate-(Nd)
Štitovo, Montenegro	9	1320	66.2	Hydroxylbastnäsites
Grebник, Kosovo	14	1450	44.6	Synchysite-(Nd)
Marmara, Greece	6	1582	59.3	Monazite-(Nd)
				Bastnäsitate-(La)
Nisi, Greece	6	4576 ^b	63.8	Hydroxylcarbonate-(Nd)

^a Above the footwall limestone;

^b Average of the basal part (3 m) of the deposit.

field of solid $\text{Ni}(\text{OH})_2$, in the pH range 8–12. This difference in the solubility separates these elements in the lateritization process. Ni is leached from the oxide zone and precipitated in the saprolite zone of ultramafic laterites; Al, on the other hand, is accumulated in soils and lateritic bauxites in the upper part of the profile.

In the case of karstic deposits, however, the unusual association may occur, including Ni, Al, REE, Cu, Co, Mn and other trace elements with hydroxide precipitation pH below 9 (Maksimović, 1976). After filling of karstic forms, peat bogs frequently developed at the surface resulting in a continued percolation through the sediments of waters rich in humic acid (Bushinsky, 1964; Clarke, 1966). Al can be partly mobilized under these conditions and concentrated with other mobile elements at the base of the deposit, giving rise to the formation of Ni-Al minerals in the syngenetic stage.

After the covering of karstic deposits by hanging wall sediments, reducing conditions can be developed, especially in the uppermost parts rich in organic matter. As a result pyrite can be formed. When these deposits come to the surface, oxidation produces very corrosive sulfuric acid, pro-

voking a small scale redistribution of trace elements and formation of authigenic Ni-Al minerals in the epigenetic stage.

So far, in the karstic environment, including bauxites and karstic nickel deposits, the following nickel and Ni-Al minerals have been found: *nepouite*, *brindleyite* and *takovite*. A new Ni-Al clay like mineral was found in two localities in Serbia and in the Lokris area in Greece.

Nepouite

Pimelite is the most common nickel clay-like mineral in the ultramafic laterites throughout the world. This mineral, however, with the ratio $\text{Si}:(\text{Ni}, \text{Mg}) = 4:3$, has not been found in the karstic environment. Instead, nepouite, with ratio $\text{Si}:(\text{Ni}, \text{Mg}) = 2:3$, is one of the major nickel clay-like mineral phases in karstic deposits. Its occurrence indicates lower amounts of silica in the weathering solutions. The name nepouite, introduced by Glasser (1907), was redefined by Maksimović (1973) as the analog of lizardite. The definition was based on samples of nepouite from the karstic nickel deposit in the village Ba, in Serbia, where this mineral is a major nickel clay-like phase in the ore.

Nepouite from the locality Ba has a very low Mg content, containing only 0.08–0.22 atoms in the structural formula (Table 2). Therefore, it is very close to the composition of the nickel end member of the lizardite-nepouite series. The structural formula shows a deficit of cation in the octahedral layer, a feature observed in nepouites from various localities. Nepouites from Ni-laterites have more Mg, showing a continuous transition to Ni-lizardites (Brindley and Wan, 1975; Manceau et al., 1985; Song et al., 1995).

Brindleyite

A green clay-like mineral rich in nickel, discovered in the Marmara bauxite deposit in Greece, was determined to be a new Ni-containing aluminous member of the serpentine group (Maksimović, 1972). This mineral was named brindleyite in honor of Dr George W. Brindley (Maksimović and Bish, 1978).

Brindleyite occurs as green coatings a few millimeters thick, with sporadic thickening up to 12 mm on the footwall limestone. It has a clayey appearance but often is compact with a pronounced schistosity and lustrous

surface. Such features indicate the influence of tectonic pressure which occurred after the formation of the mineral. The Marmara deposit is completely exhausted, and mining exposed large surface of the footwall limestone with a greenish color due to coatings of brindleyite.

The study of brindleyite by electron probe revealed in all samples small amounts of *bastnäsite* and *malachite*. In some samples an authigenous *monazite-(Nd)* was discovered (Maksimović and Pantó, 1996). This unusual association of minerals results from unique origin of the Marmara bauxites, which represent a transition between karstic bauxites and karstic nickel deposits.

Brindleyite has been formed in a silica poor environment. The solutions carrying Ni and Al were definitely more acid than in the case of nepouite. It is possible that migration per descensum of Ni and Al was enabled by organo-metallic complexes (Bish, 1978). In favor of organic complexing is discovery of 0.2% organic carbon in brindleyite.

According to the chemical analyses and derived structural formulae, brindleyite is a trioctahedral nickel-containing aluminous serpentine (Table 2). A deficit of cations in the octahedral layer was observed in all structural formulae, indicating a possible presence of defects in the structure. The composition is consistent with its close relation in structure and stacking sequence with bertierine. The DT-curve is similar to that of amesite.

Takovite

Takovite was originally described as a nickel hydroaluminate with composition $\text{Ni}_5\text{Al}_4(\text{OH})_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Maksimović, 1957). The properties and genesis of the mineral were discussed in a subsequent paper (Maksimović, 1970). The formula was obtained after subtracting 10.17% SiO_2 as quartz, 2% of goethite and 0.8% of calcite. An X-ray pattern of 17 lines was given.

Bish and Brindley (1977) studied four samples of takovite: one from W. Australia, two samples from bauxites of Var, Southern France, and one from type locality Takovo, Serbia. After detailed investigation they found that all four samples represent a hydrous carbonate mineral belonging to the pyroaurite group. Structural formula derived from the chemical analyses of Australian and Var takovite, after subtracting impurities, was close to $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

An experimental study revealed the relative ease of anion-exchange in the takovite structure, providing some insight into the nature of the solutions forming and altering mineral in the weathering process (Bish, 1978).

Takovite has also been identified by X-ray diffraction in the bauxite deposit Fteria 1, in Greece (Bárdossy and Mack, 1967) and in the karstic nickel deposit in the Lokris area, Greece (Rosenberg, 1984; Valetton et al., 1987).

„New mineral”

A new nickel-containing clay-like phase was first recognised in a mixture with takovite (Maksimović, 1957). In the locality Ba and Takovo, in Serbia, this „new mineral” is always in association with takovite. This new mineral was recently discovered by Maksimović in the karstic nickel deposit Aghios Ioannis, in the Lokris area in Greece, where it occurs in association with hydrated halloysite. The study of this mineral is in progress. In the X-ray diffraction pattern fifteen lines of this mineral were recorded. The DTcurve shows an endothermic reaction with a peak temperature at 450 °C. The low-tem-

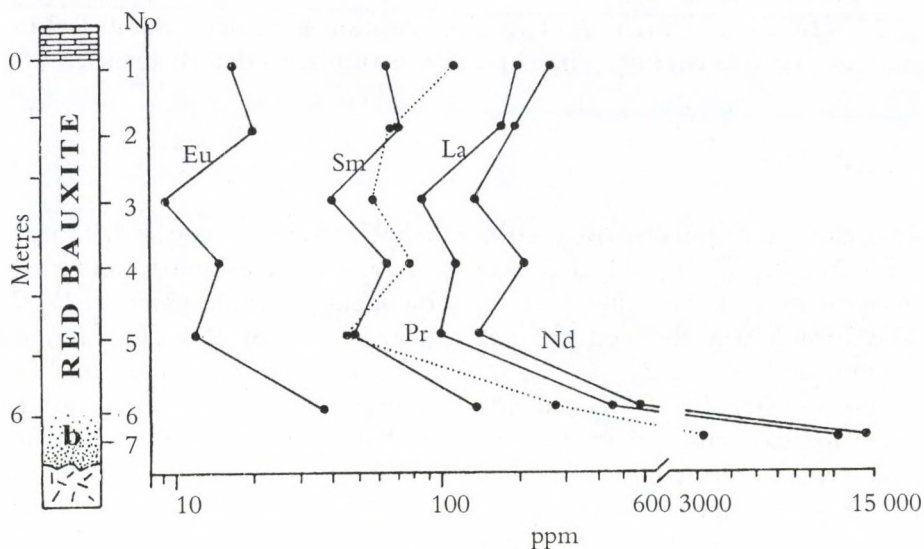


Figure 10. Variation of some light REE with depth in the Štitovo Upper Jurassic bauxite deposit, Montenegro; nos 1–7. red boehmitic bauxite; b. zone of occurrence of hydroxylbastnäsites.

(Analytical data from Maksimović and Roaldset, 1976; no 7. additional data for La, Nd and Pr, Maksimović et al., 1998).

perature endothermic peak at 92 °C is always present, due to loss of adsorbed water, but it is not possible to differentiate it between the „new mineral” and hydrated halloysite. The mineral does not swell after treatment with glycerol.

Infrared spectroscopy is very sensitive for detection of this mineral, with the characteristic absorption between 1250 cm^{-1} and 1270 cm^{-1} .

This mineral has not been found pure. Three chemical analyses of this mineral, with varying amounts of hydrated hallosite, gave the composition close to the formula $\text{Ni}_2\text{Al}_2\text{Si}_2$ on the basis of 12 (O, OH) (Table 2) (Maksimović, 1997).

Authigenic rare earth (RE) minerals

The presence of secondary minerals of the bastnäsite group in karstic bauxites was first discovered by electron probe in the San Giovanni Rotondo deposit in Italy (Bárdossy and Pantó, 1973). Similar minerals were also reported in the Nagyarsány deposit in Hungary (Bárdossy, Pantó and Várhegyi, 1976). Geochemical studies of the REE, together with Ni, Co, Mn and Zn in karstic bauxites have shown that these elements were also „mobile” in the



Figure 11. SEM photograph of the hydroxylbastnäsite-(Nd) from Zagrad deposit, Montenegro.

bauxitization process and were highly enriched in the lowermost part of the deposit (Maksimović, 1976a; Maksimović and Roaldset, via, and later, in karstic nickel deposits in Greece (Maksimović and Pantó, 1978, 1980, 1981, 1983, 1985a, 1985b, 1987; Rosenberg, 1984; Maksimović, 1987, 1993; Maksimović et al., 1993; Maksimović and Pantó, 1996; Pantó and Maksimović, 2001).

The authigenic RE minerals usually occur as very small grains, micropore and space fillings, microveins and sometimes as nebular impregnations. They could be studied using an electron microprobe. The first analyses were carried out by means of a JEOL JXA-5 electron probe (Maksimović and Pantó, 1978, 1980, 1981). Later, all quantitative analyses were obtained using the JEOL Superprobe-733 in the Laboratory for Geochemical Research of the Hungarian Academy of Sciences, using the method described by Nagy (1993). This fruitful collaboration with Dr. Gy. Pantó lasted a quarter of the century.

The highest concentration of RE minerals in the karstic bauxites, found so far in the world, was recorded in the Upper Jurassic bauxites of Montenegro, in the form of hydroxylbastnäsite-(Nd) and hydroxylbastnäsite-(La) (Maksimović and Pantó, 1985; Maksimović et al., 1998). These minerals occur as typical authigenic minerals in the red boehmitic bauxite, following the contact zone of the bauxite-footwall limestone, which is up to 2 m in thickness (Fig. 10). They form whitish irregular aggregates of crystals, usually 0.1–0.2 mm across, but sometimes as clusters 1–5 mm in diameter, in which the hydroxylbastnäsite is intergrown with red bauxite. Scanning electron micrographs of crystal aggregates reveal the hydroxylbastnäsite to have a typically platy habit (Fig. 11). The plates have crystallized or intergrown to produce a variety of morphologies (Maksimović and Pantó, 1987).

The most frequent RE minerals in karstic deposits are members of the bastnäsite group: synchysite-(Nd), bastnäsite-(Ce) and bastnäsite-(Nd), hydroxylbastnäsite-(Nd, La) and hydroxylcarbonate (Nd, La). Relatively rare are RE phosphates and alkaline earth phosphates, such as monazite-(Nd), monazite-(La) and neodymium goyazite. The occurrences of these minerals, their description and chemical properties are given in an extensive paper by Maksimović and Pantó (1996).

The compositional variability of all authigenic RE minerals in karstic deposits is now well established (Table 2). It is caused basically by two types of substitution. Nd and La, but more frequently Nd, can replace Ce, forming Nd- or La-dominant minerals, and OH ions can substitute for F in the structure of bastnäsite, forming hydroxylbastnäsites. This substitution of OH for F has a significant effect on the unit cell volume, and a comple-

Table 4. REE distribution along the vertical profile in the Vlasenica bauxite deposit, Bosnia, including the authigenic bastnäsite near the footwall

Bauxite samples	Σ REE (ppm)	Σ LREE (ppm)	Σ HREE (ppm)	$\frac{\Sigma \text{LREE}}{\Sigma \text{HREE}}$	La/Y
3827	737.6	644.2	93.4	6.9	2.0
3828	1150.1	945.2	204.9	4.6	1.4
3829	1653.4	1161.1	492.3	2.3	0.7
Bastnäsite	631,000	564,000	64,800	6.5	3.0

te solid-solution series between bastnäsite and hydroxylbastnäsite is now established, which include fluorine-free end member – the hydroxylcarbonate-(RE) (Pantó and Maksimović, 2001).

Basic properties of the REE, or pH precipitation of their hydroxides, markedly decrease from La to Lu (from pH 8.4 to 6.0, Busev *et al.*, 1981). Therefore, the pH is very important factor for the fractionation of REE in the sedimentary cycle (Balashov *et al.*, 1964; Ronov *et al.*, 1967; Cullers *et al.*, 1975; Guichard *et al.*, 1979; Vukotic and Dragovic, 1981; Podporina, 1985; Humphris, 1986). We can expect, therefore, that in a karstic environment, where the waters are weakly alkaline to alkaline, the argillaceous material collected in depressions will be enriched in light REE (LREE), and the heavy REE (HREE) will mostly be removed by solutions, through different channels in karst.

Data from the paper of Maksimović and Pantó (1991) show, however, that both LREE and HREE were „mobile” during the bauxitization process and both were concentrated at the alkaline barrier of the limestone footwall (Table 4).

An example of the distribution of REE in karstic bauxites is given for Vlasenica deposits in the Eastern Bosnia. These deposits are among the largest ones of this kind in the Balkan Peninsula. They were formed during the Lower Cretaceous weathering period. The mineralogical composition is rather simple: boehmite and hematite are the major constituents, with variable content of kaolinite and minor amounts of anatase and rutile. The variation of trace elements and the rich spectrum of detrital minerals in these bauxites points to their complex origin: acid igneous rocks, mafic and ultramafic rocks, as well as metamorphic and older sedimentary rocks (Maksimović, *et al.*, 1983). The geochemical study of these bauxites showed a high concentration of some trace elements, including REE, near

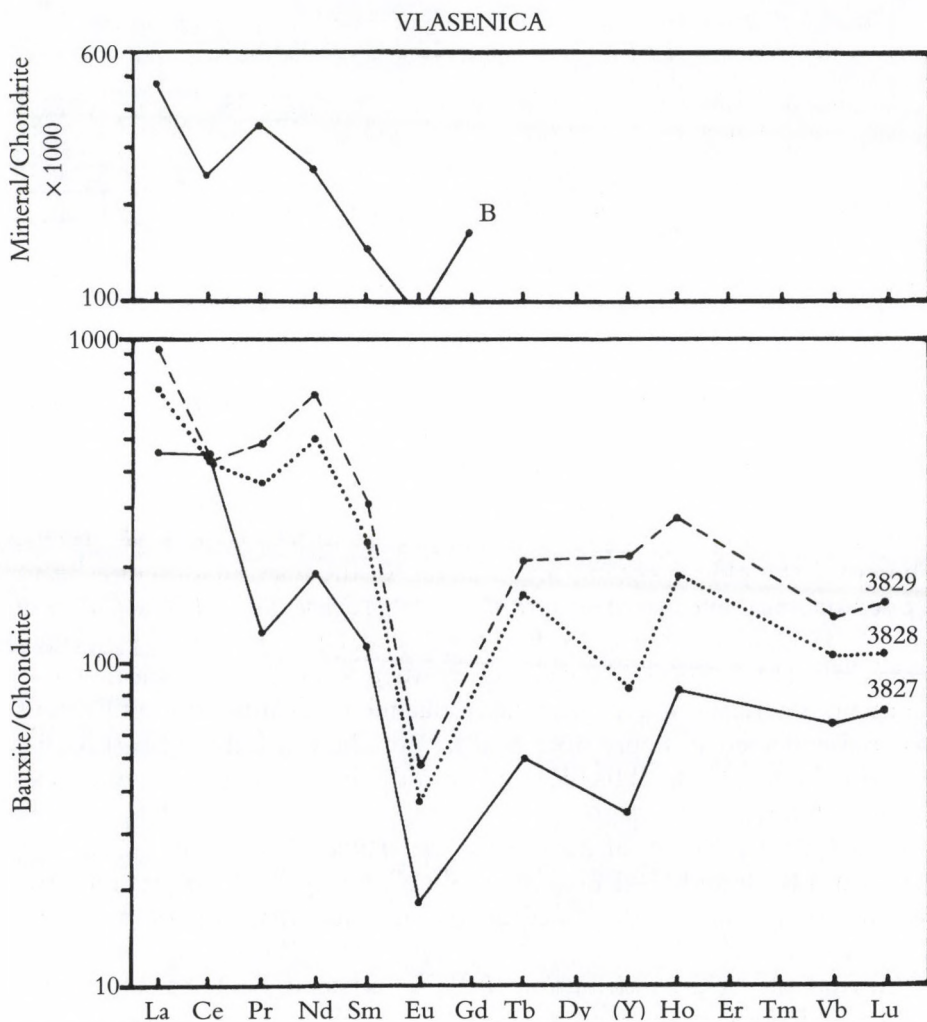


Figure 12. Chondrite normalized REE patterns for red, Cretaceous bauxites and authigenic bastnäsite from the Vlasenica deposit, Bosnia. 3827–3829 bauxites; B = bastnäsite.

the limestone footwall (Koicki *et al.*, 1980). Electron probe analysis of bauxite with the highest REE content revealed the presence of bastnäsite and neodimian goyazite (Maksimović and Pantó, 1985b).

REE distribution along a vertical profile in a typical Vlasenica deposit reveals also an enrichment of the REE in the lowermost part, with the highest value in the authigenic bastnäsite (Table 4). As in other investigated karstic

deposits in the Mediterranean areas both LREE and HREE have the same concentration trend. Also, the ratios SLREE/SHREE and La/Y decrease in bauxite samples with depth, but highly increase in the RE mineral.

It can be seen in *Fig. 12* that investigated bauxites differ more by absolute REE content than by relative distribution of the REE within them. The characteristic feature of these patterns is a well-marked negative Eu anomaly, followed by a negative Y anomaly. The negative Pr anomaly decreases from the top bauxite sample downwards and it is not visible in bastnäsite. On the other hand, Ce anomaly is exhibited in the bottom bauxite sample, but especially in bastnäsite. These patterns indicate, also, a close genetic relationship between bauxites and authigenic bastnäsite in this deposit.

The same distribution patterns of the REE were observed in the karstic nickel deposits in the Lokris area in Greece (*Maksimović et al., 1993*). In these deposits the concentration of REE depends on their content in the source rocks, as in the case of karstic bauxites. Two studied Ni deposits, Marmeiko and Aghios Ioannis, situated close to each other, exhibit quite different REE contents, due to different composition of parent rocks.

In conclusion, both LREE and HREE were „mobile” in the karstic environment and both were concentrated at the alkaline barrier of the limestone footwall. In this process different fractionation of the REE took place. In six karstic deposits out of seven, the ratios SLREE/SHREE and La/Y decrease downwards, showing an enrichment of HREE relative to LREE. On the other hand, a high enrichment of LREE to the HREE took place in authigenic RE minerals, where Nd played a leading role, and consequently quite often Nd-dominant RE minerals were formed. In spite of different fractionation of the REE, authigenic RE minerals in karstic deposits have a general similarity of the REE distribution patterns, which indicate a close genetic relationship. It was, also, found that a strong fractionation of the REE in the karstic processes could more or less obliterate the original REE pattern of the source rock (*Maksimović and Pantó, 1991*). Therefore, the interpretation of the REE distribution pattern of bauxites and possible source rocks should be performed with precaution.

In general, these concentrations of the RE minerals in karstic bauxites and karstic Ni deposits have only a mineralogical, and not economic importance. However, the large Upper Jurassic bauxite deposits in Montenegro, with high concentration of hydroxylbastnäsite above the footwall limestone, could prove eventually to be a potential source of the REE.

References

- Balashov, Yu. A., Ronov, A. B., Migdisov, A. A. and Turankaya, N. V. 1964. The effect of climate and facies environment of the fractionation of the rare earths during sedimentation. *Geochemistry (USSR)*, 10, 951–969 (English trans.).
- Bárdossy, Gy. 1970. Comparison des bauxites de karst. *Ann. Inst. Geol. Publ. Hung.* 54, 51–65.
- Bárdossy, Gy. 1973. Bauxite formation and plate tectonics. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 17, 51–65.
- Bárdossy, Gy. 1982. Karst bauxites. Bauxite deposits on carbonate rocks. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam-Oxford-New York and Akadémiai Kiadó, Budapest, 441 p.
- Bárdossy, Gy. and Aleva, G. J. J. 1990. Lateritic bauxites. Akadémiai Kiadó, Budapest, 624 p.
- Bárdossy, Gy. and Mack, E. 1967. Zur Kenntnis der Bauxite des Parnass-Kiona Gebirges. *Miner. Deposita* 2, 334–348.
- Bárdossy, Gy. and Pantó, Gy. 1973. Trace mineral and element investigation on bauxites by electron probe. 3^{ème} Congrès ICSOBA (Comité International pour l'Étude des Bauxites, de l'Alumine et de l'Aluminium), Nice, 42–53.
- Bárdossy, Gy., Pantó, Gy. and Várhegyi, Gy. 1976. Rare metals in Hungarian bauxites and conditions of their utilization. *Travaux ICSOBA* 13, 221–231.
- Berthier, P. (1821). Analyse de l'alumine hydratée des Baux. *Ann. Mines* 6, 531–534.
- Bish, D. L. 1978. Anion-exchange in takovite: application to other hydroxyde minerals. *Bull. B. R. G. M.* 2, Sect. II, 293–301, Orléans.
- Bish, D. L. and Brindley, G. W. 1977. A reinvestigation of takovite, a nickel aluminium hydroxy-carbonate of the pyroaurite group. *Am. Miner.* 62, 458–464.
- Bonte, A. (1970). Mise en place et évolution des bauxites sur mur calcaire. *Ann. Inst. Geol. Publ. Hungar.* 54, 29–49.
- Brindley, G. W. and Wan, H. M. 1975. Compositions, structures and thermal behavior of nickel-containing minerals in lizardite-nepouite series. *Am. Miner.* 60, 863–871.
- Brookins, D. 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, Berlin.
- Busev, A. I., Tiptsova, V. G. and Ivanov, V. M. 1981. Analytical Chemistry of Rare Elements, Mir, Moscow (in Russian).
- Bushinsky, G. I. 1964. Types of karst bauxite deposits and their genesis. *Sympos. Bauxites, Oxydes et Hydroxydes d'Aluminium*, Zagreb 1, 93–106.
- Caillère, S., Maksimović, Z. and Pobeguín, Th. 1976. Les éléments en traces dans quelques bauxites karstiques de l'Ariège. *Travaux ICSOBA* 13, 233–252.
- Clark, O. M. Jr. 1966. Formation of bauxite on karst topography. *Econ. Geol.* 61, 903–916.
- Cullers, R., Chandhuri, S., Arnold, B., Lee, M. and Wolf Jr., C. W. 1975. Rare earth distribution in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1691–1703.

- Dietz, R. S. and Holden, J. C. 1970. Reconstruction of Pangea: breakap and dispersion of continents, Permian to present. *Journ. Geophys. Res.* 75, 4939–4956.
- Feenstra, A. and Maksimović, Z. (1985). Geochemistry of diaspore and corundum-bearing metabauxites from Naxos, Greece. In: A. Feenstra, *Metamorphism of bauxites on Naxos, Greece*. Utrecht, *Geologica ultraectina* 39, 137–206.
- Glasser, E. (1907). Sur une espèce minérale nouvelle, la népouite, silicate hydraté de nickel et magnésie. *Bull. Soc. Franc. Minér.* 30, 17–28.
- Grubic, A. 1975. *Geologija jugoslovenskih boksita*. Posebno izdanje SANU, Beograd, knj. 44.
- Guichard, F., Church, T. M., Treuil, M. and Jaffrezic, H. 1979. Rare earths in barites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 983–997.
- Humphris, S. E. 1986. The mobility of the rare earth elements in the crust. In: P. Henderson (Editor), *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 317–342.
- Keller, W. D. 1962. *The principles of chemical weathering*. Columbia, Mo., Lucas Brothers, p. 111.
- Koicki, S., Koicki, A. and Maksimović Z. 1980. Neutron activation analysis of lanthanides in domestic bauxites. *Glas 317 Acad. Serbe Sci. Arts* 46, 37–48.
- LeLong, F., Tardy, Y., Grandin, G., Trescases, J. J. and Boulange, B. 1976. Pedogenesis, chemical weathering and processes of formation of some supergene ore deposits. In: K. H. Wolf, Ed., *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*, Elsevier, Amsterdam, vol. 3, 93–173.
- Liebrich, A. 1892. Beitrag zur Kenntnis der Bauxites von Vogelsberg. *Ber. Oberhess. Ges. Natur. Heilk., Giessen, Naturw. Abt.* 28, 57–98.
- Maksimović, Z. 1952. Résultats préliminaires de l'examen des affleurements de nickel du village de Ba, près de Ljig, dans la Serbie occidentale. *Recueil des travaux de l'Acad. Serbe des Sc.*, XXXIII, 4, 21–52 (in Serbian with French summary).
- Maksimović, Z. 1957. Takovite, hydrous nickel aluminate, a new mineral. *C. R. géol.-soc. serbe* 1955, 219–224 (in Serbian with English summary).
- Maksimovic, Z. 1970. Features and genesis of takovite. *Zap. Vses. Min. Obshsch.* 99, 595–600 (in Russian).
- Maksimović, Z. 1972. Nimesite, a new septechlorite from a bauxite deposit near Megara (Greece). *Bull. Sci. Cons. Acad. Yougoslavie* 17, 224–226.
- Maksimović, Z. 1973. Lizardite-népouite isomorphic series. *Zap. Vses. Min. Obshsch.* 102, 143–149 (in Russian).
- Maksimović, Z. 1976a. Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux ISCOBA*, Zagreb 13, 1–14.
- Maksimović, Z. 1976b. Trace elements in some Yugoslav bauxite deposits and their significance. *Proc. IV Jugosl. Symp. on exploration of bauxites, Hercegnovi*, 29–33 (in Serbian with English summary).
- Maksimović, Z. 1978. Nickel in karstic environment: in bauxites and in karstic nickel deposits. *Bull. B. R. G. M.* 2, Sect. II, 173–183, Orléans.
- Maksimović, Z. 1979. Geochemical study of the Marmara bauxite deposit: implication for the genesis of brindleyite. *Travaux ICSOBA*, 15, 121–131.

- Maksimović, Z. 1980. The origin of yttrium and lanthanides in karstic bauxites of Grebnik Mountain, Yugoslavia. *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts*, 20, 1–6.
- Maksimović, Z. 1987. Trace elements in the Jurassic bauxites of Montenegro and their genetic significance. *Proc. Montenegr. Acad. Sci. Arts devoted to Z. M. Bešić, Titograd*, 47–60 (in Serbian with English summary).
- Maksimović, Z. 1993. Authigenic minerals of nickel and rare earth elements in karstic bauxites and karstic nickel deposits in Yugoslavia and Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 28/2, 429–439.
- Maksimović, Z. 1997. Hydrous nickel-containing clay-like minerals in karstic environment. In: *Clays for our future*, H. Kodama, A. R. Mermut and J. K. Torrence (Eds.), *Proc. 11th Inter. Clay Conference, Ottawa*, 647–652.
- Maksimović, Z. and Bish, D. L. 1978. Brindleyite, a nickel-rich aluminous serpentine mineral analogous to berthierine. *Am. Miner.* 63, 484–489.
- Maksimović, Z. and Buser, S. 1986. Geochemical characteristics of some bauxites from Slovenia. *XI Kongres geologa Jugoslavije, Tara*, v.3, 33–43 (in Serbian with English summary).
- Maksimović, Z. and Crnkovic, B. 1968. Halloysite and kaolinite formed through alteration of ultramafic rocks. *Proc. XXIII Inter. Geol. Congress, Prague*, vol.14, 95–105.
- Maksimović, Z., Jovic, V. and Napijalo, M. (1998), Rare earth elements in the karstic bauxites of Nikšićka Župa, Montenegro, and their importance. *Proc. XIII Congress of Yugoslav geologists, Herceg Novi*, v. IV, 1–14 (in Serbian with English summary).
- Maksimović, Z., Mindszenty, A. and Pantó, Gy. 1991. Contribution to the geochemistry of Hungarian karst bauxites and the allochtony/autochtony. *Acta Geol. Hung.*, 34/4, 317–334.
- Maksimović, Z. and Pantó, Gy. 1978. Minerals of the rare-earth elements in karstic bauxites: synchysite-(Nd), a new mineral from Grebnik deposit. *IV Int. Congr. IC-SOBA, Athens*, v.1, 540–552.
- Maksimović, Z. and Pantó, Gy. 1980. Bastnäsite-(La) and monazite-(Nd). a new variety of monazite from the Marmara bauxite deposit (Greece). *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts*, 20, 35–42.
- Maksimović, Z. and Pantó, Gy. 1981. Synchysite-(Nd) from Grebnik bauxite deposit (Yugoslavia). *Acta Geol. Acad. Sci. Hungar.*, 24, 217–222.
- Maksimović, Z. and Pantó, Gy. 1983. Mineralogy of yttrium and lanthanide elements in karstic bauxite deposits. *Travaux ICSOBA*, 18, 191–200.
- Maksimović, Z. and Pantó, Gy. 1985a. Hydroxyl-bastnaesite-(Nd), a new mineral from Montenegro, Yugoslavia. *Min. Mag.* 49, 717–720.
- Maksimović, Z. and Pantó, Gy. 1985b. Neodymian goyazite in the bauxite deposit of Vlasenica (Yugoslavia). *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 34, 159–165.
- Maksimović, Z. and Pantó, Gy. 1987. The occurrence and genesis of the hydroxyl-bastnaesites from Montenegro, Yugoslavia. *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts*, 27, 15–20.

- Maksimović, Z. and Pantó, Gy. 1991. Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma* 51, 93–109.
- Maksimović, Z. and Pantó, Gy. 1996. Authigenic rare earth minerals in karst-bauxites and karstic nickel deposits. In: *Rare Earth Minerals*, A. P. Jones, F. Wall, C. T. Williams, eds., Mineralogical Society Series 7, Chapman & Hall, London, 257–279.
- Maksimović, Z., Pantó, Gy., Nagy, G. and Popovic, R. 2000. Metamorphosed Paleozoic serpentinites with metamorphosed weathering crust and reworked Ni-Fe ore in Radoëlo Mt., Serbia. *Proc. Intern. Symposium Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar Zone*. Acad. Sci. Arts of the Rep. Srpska, Collections and Monograph vol.1, 313–321.
- Maksimović, Z. and Papastamatiou, J. 1973. Distribution d'oligoéléments dans les gisements de bauxite de la Grèce centrale. 3^{ème} Congrès Int. ICSOBA, Nice, 33–46.
- Maksimović, Z. and Roaldset, E. 1976. Lanthanide elements in some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux ICSOBA*, 13, 199–220.
- Maksimović, Z., Skarpelis, N. and Pantó, Gy. 1993. Mineralogy and geochemistry of the rare earth elements in the karstic nickel deposit of Lokris area, Greece. *Acta Geol. Hungarica*, 36/3, 331–342.
- Maksimović, Z., Ščavničar, B. and Dangic, A. 1983. The origin of karstic bauxites from the Vlasenica area, Yugoslavia. *Travaux ICSOBA*, 18, 29–38.
- Maksimović, Z. and Stupar, J. 1953. La calcite nickelo-magnésienne de Rujevac (village de Ba – Serbie Occidentale). *Recueil des travaux de l'Acad. Serbe des Sc.*, XXXIII, 5, 211–221. (in Serbian with French summary).
- Manceau, A., Calas, G. and Decarreau, A. 1985. Nickel-bearing clay minerals: 1. Optical spectroscopic study of nickel crystal chemistry. *Clay Minerals* 20, 367–387.
- Nagy, G. 1993. „Quick” method for REE mineral analysis by EPMA. *Conference on Rare Earth Minerals, Origin and Ore Deposits*. The Natural History Museum, London, Abstracts, 94–94.
- Pantó, Gy. and Maksimović, Z. 2001. Two new rare earth minerals in an unusual mineralization of the Nissi bauxite deposit, Greece. *Acta Geol. Hung.*, 44/1, 81–93.
- Pedro, L. and Berrier, J. 1966. Sur l'alteration expérimentale de la kaolinite en boehmite par lessivage à l'eau. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 264, 240–243.
- Podporina, E. K. 1985. *Rare Earth Elements in the Crusts of Weathering*. Nauka, Moscow, 126 pp. (in Russian).
- Ronov, A. B., Balashov, Yu. A. and Migdisov, A. A. 1967. Geochemistry of the rare earth in the sedimentary cycle. *Geochem. Int.*, 4, 1–17.
- Rosenberg, F. 1984. *Geochemie und Mineralogie lateritischer Nickel- und Eisenerze in Lokris and Euböa, Griechenland*. Unpublished Thesis, University of Hamburg, Hamburg, 169 pp.
- Schellmann, W. 1981. Considerations on the definition and classification of laterites. In: „Lateritisation processes”, Oxford & IBH Publish. Co, 1–10.

- Sidorenko, A. V. and Tenyakov, V. A. 1979. Bauxite formation in the geological history of Earth. *Travaux ICSOBA*, 15, 1–6.
- Song, Y., Moon, H-S. and Chon, H-T. 1995. New occurrence and characterization of Ni-serpentines in the Kwangcheon area, Korea, *Clay Minerals*, 30, 211–224.
- Trubelja, F. and Maksimović, Z. 1983. Reworked lateritic bauxites of Triassic age near the village Ljuša, Bosnia (Yugoslavia), *Travaux ICSOBA*, 18, 51–50.
- Trubelja, F., Papeš, J. and Maksimović, Z. 1986. Deposit of the Triassic clayey bauxite in the village Bjelaj near Bosanski Petrovac. XI Kongres geologa Jugoslavije, Tara, v.4, 219–226. (in Serbian with English summary).
- Valeton, I., Biermann, M., Reche, R. and Rosenberg, F. 1987. Genesis of nickel laterites and bauxites in Greece during Jurassic and Cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocks. *Ore Geology Reviews* 2, 359–404.
- Vukotic, P. and Dragovic, D. 1982. The contribution of intermediate igneous rocks to the source material of Montenegrin red bauxites. *Travaux ICSOBA*, 17, 283–291.
- Wedepohl, K. H. 1971. *Geochemistry*. New York, Holt, Rinehart & Winston, Inc.

Marosi Sándor

AZ MTA RENDES TAGJA

GEOMORFOLÓGIA– GEOÖKOLÓGIA–TÁJELEMZÉS

Elhangzott 2002. február 12-én

Immáron több mint fél évszázados szakmai pályám során, amelyet akadémiai földrajzi kutatóbázisunkon, annak alapító tagjaként volt lehetőségem megélni, a rendkívül összetett, széles tematikát felölelő, természet- és társadalomtudományi érdekeltségű földrajztudomány számos részdiszciplinájában volt alkalmam kutatni, eredményeket elérni, publikálni.

E szakterületek közül az egyik legkomplexebb témakörben elért eredményeimet foglaltam rövid szintézisbe akadémiai levelező taggá választásomat követően *A földrajzi táj kutatások összetettsége és alkalmazhatósága* címen. Abban a GLATZ Ferenc elnökünk szerkesztésében kiadásra is került tanulmányban – mint írtam – mellőztem „azon kutatáseredményeimnek az összefoglalását, amelyeket ugyan egyes tájainkban, regionális vizsgálatok során értem el, de tényező-, ill. ágazatkutatás-szintűek, általános földrajzi (felszínfejlődés-történeti, geomorfológiai, homok- és löszgenetikai, illetve -morfológiai, geokronológiai, hidrogeográfiai, paleopedológiai stb.) jellegűek (pl. újpleisztocén folyóteraszok megkettőződésének igazolása, új homokformák felismerése és genetikai magyarázata, deráziós völgyek értelmezése, a Balaton kialakulásának módja és kora, hordalékkúpok, periglaciális formák kimutatása, magyarázata stb.)”. Vagyis akkor a regionális, pontosabban a földrajzi táj kutatások témakörére koncentráltam. Most viszont – tájelemzés címszó alatt – részben új eredményeket, szintetizáló, általános-elvi gondolatokat is megfogalmazva ugyan-

ezt a témakört is érintve inkább a geomorfológia és a geoökológia tárgykörébe tartozó, pályafutásom során jórészt általam elért, egyrészt közreműködésemmel született, időtállóknak bizonyult eredményeket összegzem, középükért persze az utóbbi évek szintetizáló megnyilvánulásait is.¹

Mai előadásom első témaköre a *geomorfológia*, a földfelszíналaktan, vagyis a felszín és formái kialakulásának, formálódásának, térbeli eloszlásának oknyomozó vizsgálata, értelmezése, magyarázata, mindezek ismeretében jelenlegi és jövőbeli változások előrejelzése. A változások okai persze rendkívül összetettek: belső és külső felszínformáló erők, geológiai-litológiai-rétegtaniszervezeti adottságok, klimatikus, hidrogeográfiai, biogeográfiai, pedológiai és újabban egyre inkább antropogén folyamatok, hatások (ma már önálló szakterület az antropogén geomorfológia).

Miközben a fenti tényezők önálló földrajzi részdiszciplínák kutatási tárgyai is, a legjellegzetesebb természetföldrajzi szakterület ma is a geomorfológia, amely persze a legszorosabb kapcsolatban van a geológiával. Hogy ne menjünk távolabbi tudománytörténeti időkbe vissza, példaként csak id. LÓCZY Lajost említem, aki egy személyben az egyik legmegbecsültebb reprezentánsa a geológiának és a geográfiának. S nem véletlen, hogy közvetlenül, vagy – pl. CHOLNOKY Jenő nagynevű tanítványa és munkatársa révén – részben közvetve mestere volt az én generációm mestereinek, PRINZ Gyulának, KÁDÁR Lászlónak, BULLA Bélának, KÉZ Andornak, LÁNG Sándornak, akiktől jó fél évszázada a geomorfológiai indíttatást kaptuk. Ezt részben elősegítette-megalapozta az a Magyar Állami Földtani Intézet által szervezett, VITÁLIS István, MIHÁLTZ István, SÜMEGHY József irányította *síkidéki földtani térképezés*, amelynek munkálataiban BULLA professzorom ajánlására 1950-ben Csongrád és Szentes környékén (még egyetemi hallgatóként), 1951-ben pedig Dombóvár térségében (már éppen Akadémiánk frissen kinevezett tudományos segédmunkatársaként) magam is nyaranta részt vehettem.

Ez a szakmai indíttatás bizonyára közrejátszott abban, hogy ún. *sík- és dombvidéki geomorfológussá* lettem, amely szakterületet és szemléletet persze autodidakta módon, ill. rokon tudományi együttműködések révén geológus, klimatológus, hidrológus, botanikus, pedológus mesterek, pályatársak segítségével jelentősen sikerült bővíteni, szélesíteni, komplexebbé tenni, ge-

¹ Székfoglalóm szabad előadás formájában, írásvetítőn bemutatott illusztrációsorozat alapján hangzott el. Publikálásra azonban csak a szöveg kerül, amelyben megfelelő helyen, sorszámozott lábjegyzetekben utalok az ábrák-térképek és egyéb illusztrációk eredeti megjelenését jelző publikációkra – egyúttal az Irodalomjegyzéket is helyettesítve – s azokban a megfelelő ábraszámokra, ill. hivatkozott oldalszámaikra.

ökológiaivá, tájföldrajzivá, sőt később társadalomtudományi aspektusúvá, összetett földrajzi tér- és időszemléletűvé formálni.

Előbb azonban hadd maradjak sík- és dombvidéki geomorfológiai kutatás-eredményeim mozaikszerű felemlítésénél, ami főleg az 1950-es, részben az 1960-as évekre jellemző, s természetesen területi-táji keretekhez is kapcsolódik, főként a *Mezőföldhöz*, *Budapest környékéhez* és a *Dunántúli-dombság–Balaton-vidék* területéhez. Részletes helyszíni felvételezéssel, laboratóriumi elemzésekkel, térképezéssel többek közt kimutattam, igazoltam a paleogeomorfológiai és paleohidrogeográfiai folyamatokat, eredményeikként pl. az *Ős-Sárvíz* negyedidőszaki folyásirányát és üledékeit, a *Dél-Mezőföld hordalékkúpjelleget*, amely – a Duna nem lévén még mostani helyén – átnyúlt a mai Duna–Tisza közére. A *negyedidőszaki folyóvízi, eolikus (lész, homok) üledékképződés, korráziós (deráziós) felszínformálódás, fosszilis talajképződés*, pl. a már akkor nemzetközileg is nevezetes, azóta többek által részletesebben és sokoldalúan feldolgozott *paksi alapszelvény*² alapos elemzése és értékelése, az *első hazai geomorfológiai térkép (1:100 000 ma)*³ felvételezése, megszerkesztése és nyomdai megjelenítése, kiadása ÁDÁM László–SZILÁRD Jenő munkatársaimmal úttörő jellegű munka volt.

Az 1950-es évek közepén a *Csepel-szigetre* és a *Pesti-síkság déli részére* kiterjedt részletes geomorfológiai vizsgálataimmal elsők közt igazoltam, hogy a Dunának az *utolsó eljegesedés idején két terasza (II/a., II/b.)* alakult ki⁴, s ezt a megkettőződést a Sárvíz mentén is sikerült bizonyítani. Egyúttal hozzájárultam a Pesti-síkság hordalékkúp-terasz rendszerének részletesen PÉCSI Márton által tanulmányozott és ábrázolt⁵ megismeréséhez, újszerű értelmezéséhez, a Duna itteni és távolabbi felszínformáló tevékenységének paleogeográfiai értékeléséhez.

Mind mezőföldi, mind Budapest környéki, később belső-somogyi, majd összehasonlító országos, sőt különböző éghajlatú külföldi (lengyel, német, francia, spanyol tengerparti övezetektől a dél-afrikai kalahári, Namib-sivatagi) *homokterületeken* végzett geomorfológiai megfigyeléseim igazolták, hogy a *jelenkori (holocén)*, de még a *fiatal pleisztocén* formákra vonatkozó homokmorfológiai ismereteinket is indokoltan értékeltem át és értelmeztem újra.

² ÁDÁM L.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (1954): A paksi löszfeltárás. *Földrajzi Közl.*, 2. (78.) 239–254.:

³ ÁDÁM L.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (1958): A Mezőföld geomorfológiai térképe. In *A Mezőföld természeti földrajza*. Földrajzi Monográfiák 2. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1959. 514 p.: *Melléklet*.

⁴ MAROSI S. (1955): A Csepel-sziget geomorfológiai problémái. *Földr. Ért.*, 4., 279–300.: 2. ábra.

⁵ PÉCSI M.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (szerk.) (1958): *Budapest természeti képe*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 744.: 29. ábra.

PÉCSI Márton részben, ám az utóbbi évtizedben nagyon sokoldalú összehasonlító vizsgálatok alapján SCHWEITZER Ferenc teljes joggal rehabilitálta, sőt egzakt adatokkal továbbfejlesztette LÓCZY Lajos és CHOLNOKY Jenő annak idején a *plio-pleisztocén* átmeneti (ma neogén végi–negyedidőszak eleji) időszakra vonatkozó *arid–szemiarid* klímát, deflációs felszínformálódást feltételező, ám később vitatott tanát. Ez ma általánosan elfogadható. A mai futóhomokfelszíneink formakincse viszont genetikai-rendszertani tekintetben *klimatikus adottságok folytán nem foglal magába sivatagi, azaz ún. kötetlen homokformákat*, vagyis barkánokat, de a KÁDÁR László Líbiai-sivatagban végzett eredményes vizsgálateredményei alapján hazai területeinkre is adaptált, felismerni vélt ún. líbiai buckákat sem.

Már az 1950-es évek első felében hangoztattam, hogy hazai futóhomok-területeinken *csak az ún. félig kötött* (és persze a kötött) *homokterületre jellemző formák fordulnak elő*, hiszen képződésük idején és azóta csak azok kialakulásának éghajlati s ennek következtében növényzeti és talajfeltételei állanak fenn (zárójelben jegyzem meg, hogy a következő évben – 1956 – KÁDÁR L. érveim és eredményeim alapján már a következőket írta: „Helyesebb, ha a líbiai buckák munkahipotézisét egészében feladjuk”). Különböző homokterületeinken végzett vizsgálataim alapján hangoztattam, hogy igen jellemző a félig kötött homokfelszínen kialakított *formapár: a szélbarázda és a belőle kifújtt homokból felépült garmada*. Ám amennyire jellegzetesek az uralkodó széliránnyal megegyező *maradékgerincek* és köztük a szélbarázdák, annyira nem típusosak igen gyakran a garmadák, ill. azok csak a fiatalabb holocén homokmozgással jellemzett területeken tanulmányozhatók eredeti formájukban. A felszín nagy kiterjedésű részein az a jellemző, hogy a garmadák közül igen sok többé-kevésbé elszakadt barázdájától, és hosszsan elnyúlt formát vett fel. Némelyikük nagyon hasonlít a kisebb maradékgerincekhez, de nemcsak anyaguk egészében szélfújta homok, hanem az eredeti felszín fölé is emelkednek, tehát akkumulált formák. Alakjukat és felépítésüket tekintve ezeket nevezhették kisebb líbiai buckáknak, genetikájukat tekintve azonban garmadák és félig kötött homokterületeink jellegzetes formái. Ezeket neveztem genetikájukra is utaló elnevezéssel *hosszanti garmadabuckának*.⁶

⁶ MAROSI S. (1958): Budapest és környéke futóhomok-területeinek morfológiája. In PÉCSI M.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (szerk.): *Budapest természeti képe*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 300–310.: 34. ábra; MAROSI S. (1967): Megjegyzések a magyarországi futóhomokterületek genetikájához és morfológiájához. *Földr. Közl.*, 15. (91.), 231–255.: 4–5. ábra.; JAKUCS P.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (1967): Mikroklímamérések és komplex természeti földrajzi típusvizsgálatok a belső-somogyi futóhomokon (Nagybajom). *Földr. Ért.*, 16., 161–186.: 2. ábra.

A gyakran tapasztalt és térképezett, *mindkét végén nyitott szélbarázda* genetikáját, vagyis azt a jelenséget, hogy hiányzik a szélbarázdából kifújt és a végén felhalmozott anyagból álló garmada, az alábbiak szerint értelmeztem.

Félig kötött homokterületen a szél lineárisan támad. Ahol valamilyen oknál fogva megsérül a növényzet vagy a talaj, a szél nagyobb munkaképességgel erodálja a felszínt, szélbarázdát alakít ki. A barázdából kifújt homok azonban sok esetben nem kötődik meg a barázda végében garmada formájában, s még csak nem is hosszanti garmadabuckaként távolabbra halmozódik fel, hanem a szél areálishan szétteríti, esetleg távolabbi területen vékonyan borítja be vele a felszínt. S ez a vékony homoktakaró is *lepelhomok*.

Kimutattam, hogy a BULLA B. által a Duna–Tisza közti laposok lepelhomok takarói jelentős részben szélbarázdákból – és természetesen széllyukakból – kifújt homokanyagból származnak, s csak részben alacsony vízállású folyómederszegélyekről. Ha a kifújt garmadaanyag viszonylag gyorsan nem kötődik meg, a szél továbbhordja, és laposok vagy homokterületek felszínén vékony lepelként szétterül. E genetikai elemzés során megkülönböztettem az üledékanyagot képviselő *lepelhomokot* a geomorfológiai formát jelentő *homoklepel*től. S ilyen értelmezéssel is magyarázható a garmadák hiánya egyes szélbarázdák végében. Összegzőként megállapítottam, *hogy a szélbarázdából kifújt homok mikor halmozódik garmadába, mikor keletkezik belőle hosszanti garmadabucka, és mikor terül szét kissé távolibb területen lepelhomokként, az a kötöttség mértékétől (növényzet, talaj és csapadék), a szélviszonyoktól (szélerősség és szélesebség-változások), a szemcsenagyságtól, valamint a domborzattól függ.* Az utóbbi a szélirányra is bizonyos hatással lehet, s főleg ezáltal deformáló szerepet játszik. *A keletkezett forma mindhárom esetben a félig kötött homokterületen működő szél felhalmozómunkájának eredménye, míg a kifúvás (szélerózió) eredményezi a szélbarázdát.*

A különösen Belső-Somogyban – a mindenkor viszonylag csapadékosabb, ezért növényzettel fedettebb, kevésbé támadható–defladálható homokfelszíneken – gyakori széllyukakról úgy vélekedtem, hogy *fejlődésének kezdeti stádiumában úgyszólván minden szélbarázda egy ideig széllyuk, s csak miután a mennyiségi (méretekben megmutatkozó) változások elérnek egy bizonyos fokot, akkor válik a forma minőségileg is mássá, a széllyuk szélbarázdává.* Ennek megfelelően alakul a hozzátartozó, a kifújt homokból épülő felhalmozódásforma is. Azonos szemcsenagyságot és szélerőt feltételezve, a kezdeti fázisban a széllyukból kifújt homok rendszerint messzire távozik, és laposan terül szét, hiszen a szélerő útjában alig van közvetlen domborzati akadály. Maga a széllyuk sem mély, tehát az onnan könnyen kiemelt homokot a szél továbbszállíthatja. Ha azonban a közelben akárcsak jelentéktlenebb

domborzati vagy növényzeti (bokorcsoport), esetleg más akadály (vizenyős terület) van, még a könnyebben szállítható, finomabb szemcséjű (de természetesen nem lebegtetett) homok is felhalmozódik, s kis, kerekded pozitív formává alakul. Ez a forma nem más, mint egy *embrionális garmada*, ami azonban elszakadt kifúváshelyétől. Genetikailag a szélbarázdából származó hosszanti garmadabuckával rokon. A széllyukból kifújt homokból legritkábban képződhet valódi kis garmada az uralkodó széliránnyal ellentétes oldalon. Ennek a következő lehet a magyarázata:

A széllyuk képződése a szélbarázdáéval szemben *rövid idő* alatt megy végbe (ugyanis ha hosszabb időn át támad ugyanazon a lineáris pályán a szél, az eredmény már nemcsak mennyiségileg, hanem minőségileg is más forma, szélbarázda lesz); a felszín sajátos kötöttségi feltételei éppen azt teszik csak lehetővé, hogy a valamilyen oknál fogva megsérült felszínbe lyukat vájjon a szél, azt azonban gyorsan belepi a növényzet, konzerválva a formát; ha nem, szélbarázdává alakul a forma. A felszín növényzettel való kötöttségén kívül más jelenség is oka lehet annak, hogy a fejlődés megreked a széllyukstádiumnál. Nevezetesen, ha a kifújt homok garmada formájában kezd felhalmozódni a negatív forma uralkodó széliránnyal ellentétes oldalán, a negatív (széllyuk) és a pozitív (garmada) forma közötti *szintkülönbség növekedése* rövid idő után olyan fokot ér el, hogy a szél energiájával azt nem képes leküzdeni, a széllyuk fenekéről a homokot nem képes a garmada felszínére kiemelni (ill. csak a lebegtetve szállított homok jut ki onnan), inkább a garmada tetejéről szállítja tovább a homokszemeket, ezáltal alacsonyítva, pusztítva a garmadát. Annál is inkább erre kínálkozik lehetőség, mert a széllyuk fenekén közelebb van a *talajvíz*, mint a magasabb garmadafelszínen, következésképpen az előbbi helyen könnyebben és gyorsabban kap lábra a növényzet, míg a garmada anyaga részben vagy egészben továbbvándorol. Ezért is ritkán találunk a széllyukakhoz tapadt garmadát, bár helyenként Belső-Somogyban is előfordul, hasonlóképpen, mint KÁDÁR L. (1935-ben) a Nyírségből is leírta. Igaza van KÁDÁR L.-nak, hogy a széllyuk többnyire helyi, különleges hatásokra létrejött forma. Belső-Somogyban azonban eléggé *elterjedt*, aminek okát abban látom, hogy a holocénban, különösen az újholocénban egyéb hazai futóhomok-területekhez viszonyítva *csapadékosabb*, következésképpen *kötöttebb belső-somogyi homokterületeken a szélbarázdafejlődés korlátozottabb volt*, a kifúvásnak hamar gátat vetett a növényzet, a forma fejlődése a kezdeti stádiumnál megállt.

Ilyen megfontolások alapján hangsúlyoztam, hogy a széllyuk *leggyakrabban* a szélbarázda kezdetleges, a további fejlődésben megrekedt formája. A fejlődés megrekedésében nemcsak az játszik szerepet, hogy az uralkodó

széliránnyal megegyező irányban a fentebb vázoltak értelmében a széllyuk nehezen képes tovább fejlődni, hanem a felszín viszonylag nagyobb kötöttsége miatt a széllyuk „hátraharapózása”, az uralkodó szélirány felőli továbbfejlődése is korlátozott. Úgy véltem, nem lehet véletlen, hogy KÁDÁR

L. is a Nyírségről és olyan külföldi homokterületekről írta le ezt a formát, ahol az éghajlat nedvesebb, a felszín növényzettel kötöttebb (Lengyelországban és Németországban, a Közép-európai-síkságon magam is bőségesen láttam széllyukakat), mint pl. a Duna–Tisza közén, ahol ritkábban találunk ilyen formát.

A széllyuk ugyan kis forma, mégis úgy vélem, több okból érdemes volt vele ilyen részletességgel foglalkozni.

Az egyik ok az, hogy Belső-Somogyban igen elterjedt forma, a fentebb előadottak értelmében a klíma, ennek következtében növényzeti feltételek a legújabb korban, még a történelmi időkben is e homokforma képződésére voltak a legkedvezőbbek. A II. József korabeli térképen jól kirajzolódnak a széllyukak, mert akkor még rendszerint kicsiny tavak töltötték ki őket. A kötöttség mértékének függvényében szárazabb homokterületeinken is jelenleg szintén képződő forma. Keletkezése azonban csak igen száraz, könnyen támadható homokfelszínen vezethető vissza forgószelekre; az ilyen eredetnek a fentebb vázoltakkal ellentétben kisebb a szerepe, mint azt KOVÁCS GY. (1938) vélte.

A másik ok, amiért figyelmet érdemelnek, tudománytörténeti jellegű: belső-somogyi felismerésük és fenti értelmezésük lehetővé tette számomra CHOLNOKY J. (1918) egyik tévedésének helyesbítését, az általa „homokdolináknak” leírt formák széllyukakkal való behelyettesítését és a „homokdolina-elmélet” részletes kritikáját (MAROSI S., 1965).

A félig kötött homokterületeken jellemző korábban leírt (KÁDÁR L., 1954, 1956, 1966) *parabolabucka* teszi teljessé hazai futóhomokterületeink genetikai formatípusainak sorát. E forma genetikájáról, kialakulásának törvényszerűségeiről általánosságban itt már nem szólok.

Homokmorfológiai kutatásaimmal is összefüggésben tehetek említést sajátos geokronológiai aspektusból *periglaciális jelenségekről, fagyformákról*, amelyek felszínfejlődési szakaszok, kortani besorolások fontos adatai, bizonyítékai. Pl. a jórészt alacsony és magas ártéri felszíneket képviselő Csepel-szigeten a már említett II/a. sz. terasz szigetek formájában megmutatkozó előfordulását, vagyis e jórészt holocén futóhomokkal fedett teraszszigetek pleisztocén korát a dunai folyóvízi homok és futóhomok fedője közti, az előbbi felszínen kialakult és megfigyelt jégkorszaki fagyformák, fagydeformációk bizonyították. Hasonlóképpen pleisztocén felszínné minősültek a belső-somogyi futóho-

mok-területek egyes részei a felismert fagyzsákok és fagyékek alapján, mégpedig előbbi esetben a fagyzsákban előforduló sajátos kovárványrétegek, egyes kovárványos barna erdőtalajok képződésének eltérő klimatikus feltételeit is értelmezve. Hiszen a periglaciális fagyzsák képződéséhez tundraéghajlat, a kovárványos barna erdőtalaj keletkezéséhez nedves, melegebb éghajlat és erdővegetáció szükséges. A periglaciális síktundra-folyamatok a zsákokban sajátos rétegzettségű, mészmertes formációkat hoztak létre, a finomabb szemcséjű rétegek a kovárványképződést preformálták. Ez pedig akkor következett be, amikor klímaváltozással beerdősödés és talajképződés vált jellemzővé. Így kombinálódott két időszak két folyamata, jelensége: a fagyzsák primer szerkezete preformálta a kovárványképződést, a kovárványképződmény pedig szemmel jól láthatóvá és könnyen felismerhetővé tette a fagyzsák szerkezetét, paleogeomorfológiai-paleopedológiai, egyúttal geokronológiai következtetések levonását lehetővé téve.⁷

A poligonok, fagyzsákok, fagyékek és egyéb krioturbációs jelenségek, képződmények, formák genetikai és kronológiai értelmezésével persze több területen, hordalékkúp- és teraszfelszíneken foglalkoztam, módszerként is alkalmaztam ösföldrajzi viszonyok rekonstruálásához.

Sík- és dombvidéki geomorfológusként természetesen a legjellegzetesebb negyedidőszaki képződményekkel, a löszökkel és löszös üledékekkel, genetikájukkal, kronológiai besorolásukkal, a *rajtuk kialakult domborzattal* is sokat foglalkoztam. A már említett klasszikus paksi feltárás csaknem fél évszázaddal ezelőtti elemzését itt mellőzve, most is csak néhány eredeti következtetésemre, esetenként visszhang nélküli, de talán ma is megfontolásra érdemes véleményemre utalok.

A közismert, hosszú időre szinte dogmává vált richthofeni definícióban a lösz egyik kritériuma az eolikus eredet mellett a *rétegzetlenség*. A bergi keletkezéselméletet itt most nem részletezve, majd a rétegzett LÓCZY-féle völgyi löszökre és a PÉCSI értelmezte lejtőlöszökre utalva, mindenekelőtt azt a régi véleményemet (*Földr. Ért.*, 1968., 198–199.) idézem fel, hogy a szél által felhalmozott legfinomabb por, az *eolikus lösz* alapanyaga is leülepedéskor törvényszerűen rétegzett, hiszen szakaszos felhalmozódás eredménye. A levegőből leülepedett porrétegeket ugyanis rendre elválasztják egymástól olyan szakaszok emlékei egy éven belül is, amikor nem porhul-

⁷ MAROSI S. (1966): Kovárványrétegek és periglaciális jelenségek összefüggéseinek kérdései a belső-somogyi futóhomokban. *Földr. Ért.*, 15. 27–40.: 1–5. ábra, 4–9. kép.; MAROSI, S. (1969): Relations entre les phenomenes periglaciaires et la formation du sol en Hongrie. In *Études sur le Quaternaire dans le Monde*. E. Ters, Mireille, Paris, 377–381.: Fig. 1–2., Photo 1–6.

lás, hanem a lehullott por felszínén igen vékony felületi kéreg képződése jellemző, különösen egy-egy csapadékhullás eredményeként. Az a kérdés tehát, hogy a diagenézis során ez a rétegzettség szükségszerűen eltűnik-e. Valószínűleg általában igen, bár hogy a kérdésre megnyugtatóan válaszolhassunk, ahhoz jobban kellene ismernünk magának a diagenézisnek a folyamatát. Úgy vélem azonban, *nem tűnik el a primer rétegzettség akkor, ha az üledékképződési folyamat gyorsabb, mint a diagenézis végbemeneteléhez szükséges idő.* A mondottakból következik, hogy a rétegzettség sem korlátlan ismérve a lejtőüledékeknek, ill. nem szól feltétlenül az eolikus származás ellen. Legalábbis a finom szemű üledékek esetében véleményem szerint figyelembe kell ezt vennünk. Magam csupán a legkülönbözőbb *finomabb és durvább szemcséjű rétegek sűrű változásait* tartom a lejtőüledékek megnyugtató ismérvének, és természetesen a szoliflukciós áthalmozásra utaló zavart települést. Ezek a tulajdonságok a szemeloszlási és szemcse-összetételi görbékben is mutatkoznak. Természetesen másfelől az a lehetőség is fennáll, hogy nemcsak eolikus úton leülepedett porból, hanem bármilyen úton szállított és lerakott anyagból is képződhet lösz, végbemehet a diagenézis, ha a szemnagyságtól kezdve az éghajlati és növényzeti adottságokig minden feltétel adva van. De a finoman rétegzett lejtőüledékekből utólagos diagenézissel képződött lösz is elveszítheti a diagenézis során rétegzettségét, ha az anyag felhalmozódásának folyamata lassúbb volt, mint a diagenézishez szükséges idő. Szükségszerűen rétegzett viszont a lejtőn pluvionivációval vagy pluviációval áthalmozott üledék – még ha eredeti helyén jellegzetes lösz volt is – abban az esetben, *hogyha az áttelepülés után már nem megy végbe benne diagenézis, ill. a talajképződés nem tünteti el a felszín közeli kötegben a rétegzettséget.*

Az egész kérdés végső fokon beletartozik abba a problémakörbe, *hogy mit tekintünk lösznek, ill. lösszerű képződménynek: genetikához, frakcióhoz, Ca-CO₃-tartalomhoz, ill. milyen egyéb tulajdonságokhoz kötjük a fogalmat?*

Sajátos véleményt formáltam a főleg a *Duna magas ártéri szintjein* jellemző, *áttelepített lösznek* leírt üledékről. Ez a löszökénél jóval nagyobb, 40–50, kivételesen 70% CaCO₃-tartalmú, rétegzett, nemritkán murvaszinóros üledék nyilván zömmel az elrombolt löszökből származik, s persze a vízi szállítás közben egyéb anyagok is keveredtek közé. Jellemző szemcseösszetételére is utalva, *meszes iszap, lösziszap* a helyes megnevezése, genetikailag árvizek üledéke. Szokatlanul magas mésztartalmának részbeni magyarázata a Duna vizének jelentős mésztartalma, de ezen és löszös származásterületén kívül azt is feltételeztem, hogy valamiféle rokonság lehet a levegőből hulló por lösszé diagenetizálódása és e folyóvízi eredetű, finom üledék átalakulása között.

A szállító közeg döntő különbség, ám a füves növényzet a holocén ártéren hasonlóképpen adott, mint a glaciálisokban. Ez a növényzet fogja fel a periodikusan jelentkező árvizek finom üledékét, az árvíz visszahúzódása után pedig a már lerakódásakor is sok meszet tartalmazó üledékben mészhakkumuláció mehet végbe. A folyamat ismétlődésével a rétegsor vastagszik. Az áttelepített, egyéb anyagokkal keveredett löszanyag regenerálódik.

Eme fejtegetéssorozat analógiájára a *tiszántúli ún. infúziós löszök* keletkezésének olyan eredeti magyarázatával szemben, mely szerint nedves térszínre hullott porból képződtek, úgy véltem, hogy a holocén ártéri lösziszapoknál idősebb, *pleisztocén végi*, ám *ugyancsak folyóvízi ártéri lösziszapok*.

Különböző *dombsági*, többnyire löszös területeinken végzett geomorfológiai vizsgálataim során a folyóvízi és deflációs-eolikus felszínfejlődés és felszínformák oknyomozó magyarázata mellett sajátos lejtőfolyamatokkal és eredményeikkel is foglalkoztam. Ezek közül pl. csuszamlásos felszínmozgásokkal, szárazvölgyekkel, különösen behatóan a korábban korráziós, PÉCSI M. javaslatára deráziós folyamatokkal, az utóbbiak eredményeként 8 kialakult *deráziós völgyekkel*.⁸

Utóbbi sajátos alakrajzi formák kialakulásának számos *feltétele* közül mint elsődlegeseket az alábbiakat jelöltem meg: 1. a térszín konfigurációja, ezen belül mindenekelőtt a lejtőviszonyok, a relatív relief és a völgyhöz tartozó vízgyűjtő terület méretei; 2. a felszínformát létrehozó folyamat lejátszódásában szerepet játszó erő munkavégző képessége és az elvégzendő munka meghatározott aránya (a sok tényező – lejtő, szintkülönbség, kőzetminőség, fedettség, felszínen mozgó víz és egyéb halmazállapotú anyag stb. – befolyásolta gravitáció és érvényesülése). E sajátos, gyakori formáról részletes elemzés alapján úgy vélekedtem, hogy a felszínformáló külső erők komplex tényezőktől meghatározott összmunkájának eredménye, átmeneti destrukciós forma az areális és a lineáris erózió által létrehozott felszíni jelenségek sorában. Az életre hívó deráziós folyamatok ugyan általában felületileg működnének, de ez a forma kialakulása kezdetén lineáris indíttatást kapott, s ezért lineáris pályán jött létre. Hogy azzá alakult, ami, abban viszont a lejtőn végbemenő areális folyamatok játszanak döntő szerepet. A két folyamat (areális és lineáris) hosszabb időn keresztül kiegyensúlyozott párharcában alakulhat csak deráziós völgygé a forma. Ha az egyensúly tartósan megbilleg, a forma minőségileg megváltozik, azaz mint olyan megszűnik. A lejtőit pusztító felületi deráziós folyamatok túlsúlyba jutása esetén a völgy feltöltő-

⁸ ÁDÁM L.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (1959): id. mű 24. kép.; MAROSI S. (1965): A deráziós völgyekről. *Földr. Ért.*, 14. 229–242.

dik, s csupán a szerencsés körülmények között feltárásban jelentkező kitöltő anyaga tanúskodik arról, hogy ott korábban deráziós völgy volt. Ha viszont a völgyben működő lineáris erózió múlja felül hatékonyságával tartósabban a lejtőket pusztító, a völgytalpat feltöltő areális folyamatok hatását, akkor a forma tovább fejlődik, s eljut az eróziós völgy stádiumáig. Sem nem csak kőzetmorfológiai, sem nem csak klimatikus morfológiai jelenség tehát a deráziós völgy, hanem korlátozott mértékben mindkettő, de kialakulása, az általam elsődleges feltételeknek nevezett adottságok fennállása – annak ellenére, hogy sok tényező kedvező összejátszásának függvénye – különböző kőzetminőségű területeken és különböző éghajlati viszonyok mellett is bekövetkezhet. Kétségtelen, hogy a periglaciális éghajlati viszonyok különösen kedvezőek a feltételek előállításához, csökkennek a lineáris folyóvízi eróziós völgyképződés feltételei, de humidusabb időszakban is ez lehet a völgyfejlődés útja, főleg, ha kicsi a vízgyűjtő terület.

Hazai tájainkon számos forma jelenleg is átmeneti állapotban van, a fejlődés különböző fokán levő deráziós völgy, de igen gyakori az eróziós–deráziós völgy is. Ezeket több altípusba soroltam:

Egyik gyakori altípusuk kevésbé van kitöltve deráziós üledékkel. Ez arra utal, hogy fiatal formák, még a fejlődés kezdeti stádiumában vannak – de az is lehet, hogy újra ott vannak, értve ezen azt, hogy periglaciális viszonyok között már jelentősen kitöltődtek, de azóta a lineáris erózió ismét nagymértékben kitakarította őket.

Másik gyakori altípushoz tartoznak azok a völgyek, amelyek jelentékeny mértékben, 6–8 m vastag deráziós üledékkel vannak kitöltve, s ez az üledék mintegy deráziós teraszszintként kivésődött a völgyperemen. Kialakulásuk visszanyúlik a pleisztocénba, periglaciális éghajlati körülmények között jelentékenyen kitöltődtek, s azóta újra túlsúlyba jutott lineáris kitakarításuk, de az eróziós völgy stádiumát fejlődésük jelenlegi fokán még nem érték el, völgytalpukon eróziós árok nincs. Nagyobb esőzések alkalmával természetesen sok víz zúdul le bennük, kimélyítésük is így megy végbe.

Harmadik altípus az eróziós völgyek mellékvölgyei közül kerül ki legnagyobb számban (bár e mellékvölgyek nem egy típusba tartoznak). Viszonylag enyhe lejtőkön kialakult lapos völgyek ezek, kitöltő anyag nélkül. A jelenkorban a csapadékvizek formálták ki őket, vízgyűjtőjük és lejtőik meredeksége éppen akkora, hogy a bennük összegyülekező vizek kevesebb anyagot mozgatnak feléjük, mint amennyit képesek kiszállítani.

Negyedik és talán leggyakoribb altípus az eróziós völgyek völgyfőiként alakult ki a fentebb vázolt módon. Jelenkoriak ezek is, és túlnyomórészt a kicsiny vízgyűjtőről érkező csapadékvizek munkája nyomán jöttek létre.

Az említett legfontosabb altípusokon kívül számos átmeneti típus is mutatkozik.

Hangsúlyoznunk kell, hogy egyrészt számos mai eróziós völgy, ill. völgyszakasz korábban deráziós völgy volt, másrészt az eróziós völgyek lejtői ma is nagymértékben derázióval, felületi lemosással pusztulnak, szélesednek. Igen gyakoriak a teljesen betemetett, pleisztocén kori deráziós völgyek, amelyek csak feltárásokban nyomonozhatók.

Több kutató a völgyek alakrajzi sajátosságai, keresztmetszetük, méreteik alapján osztotta típusokba az egyes tájak deráziós völgyeit. Alapos tanulmányozásuk indoka gyakori előfordulásuk.

Az ún. komplex eredetű – pl. tektonikus-deflációs, tektonikus-eróziós, eróziós-deflációs, deráziós-eróziós stb. genetikájú – völgyek széles variációit tematikus térképek sorozatán ábrázoltuk, itt azonban nem elemezhetem ezeket.

A geomorfológiai jelenségek, folyamatok, felszínváltozások a *lejtőformálódásokban* követhetők nyomon, és prognosztizálhatók is. Régóta hangsúlyozom: amellet, hogy a *természeti tényezők közül a talaj az, amelyben az összes többinek a hatása együttesen tükröződik*, a felszínpusztulás és -épülés is a talajban mutatkozik meg a legészrevehetőbben. Különösen erdőirtások után, mezőgazdaságilag hasznosított lejtős területeken antropogén hatásra felfokozódott a talajpusztulás és ennek kapcsán a lejtőfejlődés. Gyakorlati indíttatása is volt annak az egyre szélesebb tematikájú, komplex, részletes természetföldrajzi felvételezésnek és térképezésnek, amely a talajgenetika, a *talajképződés és a talajlepusztulás* egzakt módszerekkel végrehajtott elemzésével új felszínfejlődési, lejtőformálódási törvényszerűségeket felismerésére adott lehetőséget mezőgazdaságilag hasznosított dombsági felszíneken.⁹ Röviden összegezve:

A lejtőkön *térben* általában több pusztuló, neutrális és felhalmozódási (épülő) felszíndarab van egyidejűleg jelen. Ezek *időben* a lejtőfejlődés során felváltják egymást. Ennek kapcsán az inflexiós sávok – amelyekből egy hosszabb lejtőn több is lehet – vándorolnak. Az egész folyamat nyomon követéséhez a talajok genetikai típusa és pusztultsági foka a kulcs. Természetes állapotban, erdő alatt konzerváltak a genetikai talajtípusok. Az antropogén hatás, a művelés alá vétel indítja el a gyorsított erózió folyamatát.

a) A *pusztuló lejtőszakaszokon* egyre vékonyodik a talajszelvény, s eljut a teljes lepusztulásig, a földes kopárig, sőt az alapkőzet még tovább pusztul-

⁹ MAROSI, S. (1972): Some questions of antropogenetic slope development. *Acta Geographica Debrecina*, 10. 133–142.: Fig. 1–2.; MAROSI S. (1980): Tájéktudatási irányzatok, tájértékelés, tájtipológiai eredmények. *Elmélet–Módszer–Gyakorlat*, 35. MTA FKI, Budapest, 119.: 7., 8. ábra.

hat. Ha ezután neutrális helyzetbe jut a lejtőszakasz, új talajképződés indulhat meg rajta. Ha közvetlenül felhalmozódási térszinné válik, lejtőhordalék-talaj rakódik le rá.

b) A *neutrális felszín*ek a talajok ép szelvényeinek megőrzői. Ha pusztuló felszinné válnak, talajuk pusztul le először. Ha épülő felszinné alakulnak, akkor rajtuk ráhordás tapasztalható. (A „lejtőhordalék-talaj” és a „ráhordás” megkülönböztetése talajtani és a már vázolt gyakorlati-termelési szempontból fontos; a geomorfológia szempontjából mindkettő az akkumuláció, ill. szedimentáció fogalomkörébe tartozik!)

c) *Épülő felszíneken* vagy közvetlenül ráhordás figyelhető meg, vagy ha előzőleg már a maitól eltérő geomorfológiai helyzetben talajtakarójuk lepusztult, lejtőhordalék-talaj rakódik le rájuk.

Időben és térben mindhárom alap-lejtőtípus felválthatja egymást, s a folyamatok és a talajok is aszerint kombinálódhatnak felszínükön. Mindenesetre a geomorfológus számára is rendkívül fontos, hogy a talajok mai jellegéből és állapotából a korábbi lejtőfejlődés rekonstruálható.

Az eddigiek során mozaikosan, izelítőül említett általános geomorfológiai eredményeim is jórészt regionális terekben, főleg *dunántúli*, azon belül is *belső-somogyi* vizsgálataimból születtek, amely tájról egyébként sokoldalú, komplex, gyakorlati célú feldolgozásokat, tájértékelő feldolgozásokat is közzétettem, de önálló felszínalaktani könyvet is publikáltam. Ebben (és a *Dunántúli-dombságról* írt tájféldrajzi monográfiában) geológiai, szerkezet- és üledékföldtani, rétegtani, litológiai, paleogeográfiai, geomorfológiai adatok tömegével igazoltam Belső-Somogy területének alapvetően *hordalékkúp* jellegét. Ennek alapja SZÁDECZKY-KARDOSS Elemér, majd SÜMEGHY József plio-pleisztocén *paleohidrogeográfiai elmélete*, az *Ős-Duna* nyugat-magyarországi lefutásának, ill. a *dunántúli folyóhálózat* plio-pleisztocén képeinek hipotézise.¹⁰ Sok megfigyelésem, adatom, elemzésem alapján a (pl. Belső-Somogyban Nikla környékén a felszínen is előforduló kavicsfoszlányok, továbbá rengeteg mélyfúrás és saját sekély fúrás anyagainak vizsgálatára építve) szelvényeket, térképeket készítve általam, egy *térben délről északra áthelyeződő és fiatalodó pleisztocén, erózióbázisként szereplő szüllyedékgenerációt* írtam le, és mélyfúrási adatok tömegének értelmezésével igazoltam.

Ennek *első, legdélebbi és legidősebb* tagja a Dráva menti, illetve Dráván túli, *szlavóniai szüllyedék*, ahová a Kisalföldtől délre a nyugat-magyarországi folyórendszer – tengelyében minden valószínűség szerint az *Ős-Dunával* – tar-

¹⁰ MAROSI S. (1970): *Belső-Somogy kialakulása és felszínalaktana*. Földr. Tanulmányok, 11. Akadémiai Kiadó, Budapest, 169.: 22. ábra.

tott. (Ez idő tájt a mai Balaton keleti medencéjét a vilonyai Séd-toroktól délre tartó, a keleti máma-pusztai, aligai és a szabadhidvégi kavics-előfordulásokból ismert ősi folyómeder keresztelte.) A Kisalföld süllyedésével, a Dunántúli-középhegység emelkedésével, a Sümeg–gleichenbergi vízválasztó kialakulásával párhuzamosan a Balaton térsége és az egész Dél-Dunántúl elvesztette korábbi északi vízgyűjtő területe nagy részét, egyidejűleg létrejött az általam *Felső-Kapos–Kalocsai-süllyedésnek* nevezett, a hazai fő szerkezeti iránnyal párhuzamosan kialakult második generációs negyedidőszaki *erózióbázis*, amely már csak a középhegységi vízválasztótól délre lefutó vizek üledékgyűjtőjévé vált (ekkor persze már a Duna is mai nyugat–keleti irányában folyt). A *süllyedékgeneráció* harmadik, legfiatalabb és legészakibb tagja a Lenti-medencétől délnyugatról északkeletre sorakozó, a Dunántúli-középhegységet délről kísérő medencesorozat, beleértve a *Balaton-medencét*, amely *elsősüllyedékek* formájában, szakaszosan kezdett funkcionálni, erózióbázissá válni, ezáltal teljesen megváltoztatva a hidrográfiai hálózatot.¹¹ Ez abban nyilvánult meg, hogy a korábban egységes déli lefutású vizek elvesztették előbbi erózióbázisukat; helyette új erózióbázis alakult ki: a *Balaton három szakaszban egyre mélyebbre süllyedő részmedencéi*. Az *első süllyedési szakasz* a középpleisztocénba helyezhető. Jelzőszintje mindkét parton 160–190 m tszf.-i magasság között a Balaton-felvidék, ill. a Somogyi-dombság meridionális hátainak tó felé meredek letörését kísérő magasabb, a mai Balatonparttól 3–4 km-re kezdődő lépcső, amely a meridionális völgyek magas völgyvállaiban folytatódik dél felé. A *második süllyedési szakasz* az előbbinél kisebb térre (a mai tóparttól 1,5–2 km-re) szorítkozva, 120–150 m közötti átlagmagasságú, s az újpleisztocén elején érte el legnagyobb intenzitását. A *harmadik szakasz* még kisebb területre korlátozódva már pleisztocén tavi üledékekkel és formákkal kísért, 110–112 m magasságú színű, az utolsó jégkorszak (würm) végéről, s már az egységes víztükörrel kitöltött tó megjelenését – ahogy célszerűen megkülönböztetjük az előbbi két szakasz emlékeitől –: a *tómedence* kialakulását eredményezte.

Már az ötvenes évek elején a Balaton keleti partvidékét is érintő *mezőföldi*, majd későbbi *somogyi* geomorfológiai vizsgálataim eredményei *szintézisbe* hozták a Balaton kialakulásidejére és módjára vonatkozó korábbi (LÓCZY Lajos, CHOLNOKY Jenő, BULLA Béla, KÉZ Andor, ZÓLYOMI Bálint, SÜMEGHY József) eltérő véleményeket. Valamennyi korábbi szerzőnek rész-

¹¹ MAROSI S. (1969): Adatok Belső-Somogy és a Balaton hidrogeográfiájához. *Földr. Ért.*, 18. 419–456.: 3. ábra.; ÁDÁM L.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (1981): *A Dunántúli-dombság (Dél-Dunántúl)*. Magyarország tájféldrajza 4. Akadémiai Kiadó, Budapest, 704.: 11–14., 27. ábra.

igazsága van, hiszen – amire egyikük sem gondolt, de én már 1955-ben megfogalmaztam, s azóta SZILÁRD Jenő munkatársammal többször bizonyítottam – a Balaton térben és időben szakaszos süllyedés eredményeként kialakult poligenetikus medence.¹² Később gyakran hangsúlyoztam, hogy meg kell különböztetnünk a Balaton-felvidék és a Somogyi-dombság 200–400 m tengerszint feletti magasságú kiemelt térszínei között elhelyezkedő, többé-kevésbé zárt, de a Balaton vízelöntésétől mindig mentes, viszonylag magasabb 1. Balaton-medence felszínét egyrészt a tó hajdan legmagasabb vízállása idején elborított, a Balaton abráziós tevékenységével és parti képződményeivel jelzett 2. tómedencétől, másrészt az antropogén (emberi-társadalmi) hatásra is formálódó, a tó vizével ma kitöltött 3. tómedertől (tőfenéktől). Ez a megkülönböztetés különösen indokolt a geomorfológiai fejlődéstörténeti kép felvázolása során, minthogy jóval idősebb a környező felszínbe mélyülő Balaton-medence a tómedencénél, és az utóbbinál is fiatalabb a mai partok által határolt, tavi képződményekkel és formákkal szegélyezett tómeder.

A ma már általánosan elfogadottnak tekinthető, „konszenzusos” véleményemet a környező területek völgyhálózatának, köztük a Zalának a teraszgeomorfológiai vizsgálatával, ill. annak geomorfológiai-paleontológiai stb. újraértékelésével, a tóparti formák (színlők, turzások stb.) értékelésével, a parti képződmények finomrétegtani, abszolút kronológiai elemzésével, paleopedológiai és radiokarbon-kormeghatározási módszerekkel, molluszkafaunisztikai, régészeti vizsgálatokkal sikerült alátámasztani.

Különösen a Balatonszábadi-Sóstónál SZILÁRD Jenő és SCHWEITZER Ferenc munkatársaimmal felvett és igen részletesen elemzett *alapszelvény* kiértékelése eredményeként vonhatók le az alábbi *kronológiai következtetések*, állapíthatók meg *fejlődési szakaszok* a Balaton kialakulásidejéről.¹³

Kronológiai tagolásra a sóstói feltárásban vezérszintként vehető alapul a C¹⁴-vizsgálatokkal 21 725 ± 660 évre datált, faszénmaradványokkal jelzett 21. sz. réteg 9,80 m-rel a felszín alatt. Minthogy ez adataink és értelmezésünk szerint a közvetlen alatta fekvő szemihidromorf erdőtalaj B szintjének tovább hidromorfizálódott, humuszosodott A szintje, mindkettő sajátos vízálláshoz, sőt klímamorfológiai feltételekhez kötött, bár két különböző szakasz terméke. Így joggal feltételezve, hogy az alsó tavi üledéktől felfelé a rétegsorban kronológiai szempontból figyelmet érdemlő réteghiátus nincs,

¹² MAROSI S.–SZILÁRD J. (1981): A Balaton kialakulása. *Földr. Közl.*, 29. (105.), 1–30.: 1–10. ábra.

¹³ MAROSI S.–SZILÁRD J. (1974): Újabb adatok a Balaton koráról. *Földr. Ért.*, 23., 333–346.: 1. ábra, 1–4. kép.

a feltárás alapján a tó kialakulásával összefüggésben az alábbi fejlődéstörténeti szakaszok különíthetők el:

1. Anegyedidőszak első, nagyobbik részéből mindössze vékony prebalatoni *folyóvízi* kavicsos homok maradt fenn, ami *diszkordánsan* települ a fekkü pliocén összletre.

2. ABalaton más szakaszaira, főleg a meridionális völgyek sávjaira is jellemző folyóvízi, helyenként hordaléklejtővé összeolvadó üledék már részt vett a *Balaton-árok* (medence) *kezdeti süllyedésében*. E folyamattal indul meg a somogyi meridionális völgyek északi részeinek lefejezése és a völgyi vízválasztók kialakulása. Ennek a szakasznak a feltárásban nincs nyoma, mert távolabb fekszik az észak–déli irányú egykori prebalatoni völgyek pásztaíttól.

3. Az egyre süllyedő *balatoni tómedence vízzel való fokozatos kitöltődése* olyan méretűvé válik, hogy feltárásunkban is tavi üledékkel jelzett emléke marad (*első nagyobb transzgresszió*: a würm II-ben).

4. További nagymértékű *süllyedéssel összefüggő regresszió* előrehaladtával, még relatíve magas vízállás mellett, *hidromorf, ill. szemihidromorf talajképződés* a közvetlen parton, *kisebb oszcilláció* kíséretében. E regressziós folyamat *előrehaladtával*, az erózióbázis és a partszegély közötti szintkülönbség növekedésével a tó felé irányuló lepusztító folyamatok megindulása, főként vonalas delleképződés formájában (az I. szelvényben hiányzik a II.szelvényben felvett hidromorf és szemihidromorf *erdőtalaj-képződés* a würm II.–würm III. első felében).

5. Ajelzett interstadiális szakasz további részében a tómedence süllyedésének mérséklődésével és csapadéktöbblet hatására – újabb *transzgresszió* eredményeképpen – a feltárással harántolt szelvényben *vízborítás*, az erdő kipusztulása, *hidromorf talajosodás, faszénképződés* ($21\,725 \pm 660$ év) és transzgressziós tendencia mellett, sűrű oszcillációk kíséretében felgyorsuló üledékfelhalmozódás, *szingenetikus szemihidromorf talajképződéssel*.

6. Awürm III-nak különösen a második szakaszában *erős regresszió*, a partszegély szárazulattá válása és *periglaciális* lejtőfolyamatokkal (pluviáció, szoliflukció, krioturbáció) viszonylag gyors és változatos összetételű *üledékfelhalmozódás*.

7. *Aposztglaciálistól* humidusabb, de váltakozó éghajlati feltételek között az előzőleg kialakult lejtő oszcillációkkal jellemzett erős pusztítása, *meredek abráziós peremmé formálása* megy végbe, nem csupán a déli parton, hanem az abrázió meredek peremékké formálta a pleisztocén szinlő tó felőli elvégződését a déli part más részein csakúgy, mint a somogyi meridionális hátaik, illetve az északi parton a Riviéra lejtőjének elvégződéseit, kiformálva az ún. magaspartokat.

Ezzel párhuzamosan ezen a partszakaszon a tó felé újabb *völgybevágódás*, delleképződés megy végbe a korábbtól térben elkülönítve (mai völgy). A holocén váltakozó klímaritmusai és kéregmozgásai ezt a partszakaszt differenciáltan már nem érintették; integrált eredményük a magasparttól a mai tószegélyig terjedő alluviális sík és alacsony turzásrendszer kialakulása, a kis deráziós völgy tengelyében pedig a lepusztulással és felhalmozódással jellemzett szakaszok váltakozása.

8. Minthogy az előbbi változatos klíma- és szerkezetmorfológiai szakasztól befolyásolt holocén fejlődés a feltárás alapján nem differenciálható, utalnunk kell az egykori lagúnák, mai berkek övezetében különösen jól tanulmányozható turzásrendszerek, alluviális síkok, üledékek kialakulására.

A tavi partformáló tevékenység a holocénban eredményezte azt a Balaton menti hármastatút, 1,5, 1,5–3, ill. 4 m relatív magasságú szintekből álló jelenkori turzásrendszert, amit már CHOLNOKY J. felismert, leírt és magyarázott.

Az abráziós peremtől délre egyidejűleg ezen a keleti partszakaszon természetes homokpusztagyep, ill. löszpusztarét, ezzel összefüggésben a mai mészlepedékes csernozjom talaj alakult ki. (Nyugatabbra a mind több csapadék következtében csernozjom barna és barna erdőtalajok képződtek.)

9. Alegyatalabb fejlődésszakaszt az *antropogén tevékenység* jellemzi. Eredménye a partvidéken a mezőgazdasági művelés térhódítása, ezzel összefüggésben a lejtők felgyorsult talajpusztulása, a tópart beépítése, fásítása, a partvédelem ugrásszerű növekedése.

Egyébként a *Balaton teljes vízgyűjtője* rendkívül *heterogén természeti-ökológiai adottságaira* jellemző, hogy területén 5 nagytáj, 9 középtáj és 33 kistáj osztozik. A *szűkebb értelemben vett Balaton-medencetáj*on csupán geomorfológiai tekintetben 9 formaegyüttest, 6, ill. 8 relieftípushoz tartozó formatípust különítettünk el, részleteztünk, ill. jellemeztünk. Legjellemzőbben a tóköznyék egykori pleisztocén magasabb, jórészt löszös felszíneihez simuló jelenkori (holocén) part menti sávjában előforduló két alapforma, egyben két uralkodó szint: a *turzásrendszer* a gyakran hozzákapcsolódó fiatal *színlőrendszerrel* és az egykori lagúna a *tőzeges-lápos berek alluviális szintje*. Különösen a déli parti berkeket fűzték le a tóról a turzásrendszerek, s egyúttal kiegyenesítették a tópartot.¹⁴

¹⁴ MAROSI S.–SZILÁRD J. (1975): Balaton menti tájtipusok ökológiai jellemzése és értékelése. *Földr. Ért.*, 24. 439–477.: 1–3. ábra.; MAROSI S.–SZILÁRD J.–JUHÁSZ Á. (1984): *Tájak és tájtipusok a Balaton vízgyűjtőjén*. A Balaton kutatás újabb eredményei III. MTA VEAB. Veszprém: 1–5. ábra.

A geomorfológia témakörön belül még megemlítem, hogy a Dunántúli-dombságról, ezen belül a Somogyi-dombságról, a Balaton-környékről is elkészítettünk különböző méretarányú tematikus térképeket, relatív relief-völgysűrűségi, genetikai geomorfológiai térképeket,¹⁵ amelyek alapjai voltak az országos 1:500 000 ma. geomorfológiai térképünknek, majd az MNA-ban közölt országos geomorfológiai és domborzattípus-térképeknek. Emellett persze készítettünk sajátos, ún. céltérképeket, köztük nagyberuházások telephely kiválasztását megalapozó geomorfológiai, lejtőkategória-, lejtőkitettség-, felszabdaltsági stb. variánsokat (BALOGH J.–MAROSI S.–SCHWEITZER F.), PÉCSI M. mérnök-geomorfológiai koncepciójának keretébe illő alkalmazott tematikus térképeket is. Pl. köztudott, hogy a geomorfológiai-felszínfejlődési folyamatok rekonstruálásának és előrejelzésének egyik fontos összetevője a neotektonika ismerete. Ezért az eddigi földtudományi adatok értékelése alapján olyan országos térképet is készítettünk, amely alap lehet – a sok hasonló és rokontudományi szintézisek mellett és között – pl. a földrengés-biztonsági (így az intézetünk által koordinált, a Paksi Atomerőmű körzetére vonatkozó komplex földtudományi vizsgálatok keretében végzett) kutatások számára. Ugyanitt a radionuklidok eloszlásának és várható mozgásának értékelése, ill. a domborzattól való befolyásoltságának feltárása is intézeti feladat volt. Speciális céltérkép a környezet-geomorfológiai, amely természetesen valamennyi, belső és külső erő és folyamat eredményeit ábrázolja, vagyis genetikai aspektusú.

A közreműködésemmel is végzett geomorfológiai és szélesebb tematikájú kutatások eredményeként született térképsorozatok közül említést érdemelnek azok a nagy méretarányú ábrázolások, amelyek első tagja, alapvariánsa a domborzat genetikai értelmezését tartalmazta általában 1:10 000, de esetenként 1:5000, sőt 1:2000 méretarányban is.

S miközben megemlítem, hogy pl. a magyarországi dombságok, sőt síkvidékek felszínfejlődését és összefoglaló geomorfológiai jellemzését is szintetizáltam, sokoldalúan elemeztem és szintetizáltam paleoökológiai különbségeknek a jelenbe való átöröklődését, szinte pályám kezdetétől foglalkoztam egyes régiókban egyéb természetföldrajzi témakörök, vízföldrajzi, éghajlattani, talajföldrajzi, Budapesten karsztmorfológiai-speleológiai stb. adottságok feldolgozásával, komplex, tájföldrajzi elemzésekkel. Az alábbiakban röviden még ezekből szemelvényezek, ill. adok ízelítőt.

¹⁵ ÁDÁM L.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (szerk.) (1981): *A Dunántúli-dombság (Dél-Dunántúl)*. Magyarország tájföldrajza 4. Akadémiai Kiadó, Budapest, 704.: 9–10. ábra.

Mindenekelőtt az ún. *geoökológia* témakört érintem. Minthogy a diszciplína maga sem régi, ill. tematikai tartalma nem egyértelmű, helyesebben nem definiált, szíves elnézést kérve, saját, a hamarosan megjelenő újabb kiadású *Környezet- és természetvédelmi lexikon* részére megfogalmazott definíciómát idézem. Eszerint a geoökológia a biológiai értelmezésű, hagyományos szünbiológia körébe sorolt *ökológia szemléletének, irányzatának földrajzi kiszélesítése*, az ember, embercsoportok, társadalom környezete összetevőinek és együttesüknek, kölcsönhatásainak vizsgálatára létrejött tudomány. Az ökológiai szemléletű táj kutatási irányzatnál (*tájökológia*) is szélesebb tárgykörű, a földi (földrajzi), azaz geotényezők egyenkénti és együttes, általános és regionális értékelése egyaránt a célja. *Ökológiai szemléletű földtudományi ágazat*.

Leegyszerűsítve: *alkalmazott tudományterület*, amely a geotényezők egyenkénti vagy különböző mértékben integráltan, céltól meghatározottan elvégzett értékelését, alkalmasságát, felhasználhatóságát vizsgálja. Ilyen célból különböztettem meg és értelmeztem elvileg is több mint két évtizede a földrajzi tájat és összetevőit a földrajzi környezettől és összetevőitől, a biológiai aspektusú, biocönózisok *biotópjaihoz* kapcsolt topológiai egységeket a tágabb tartalmú, komplexebb földi terek, a *geotópok* alapegységeitől. *Összetevőiket és különböző integrációs síkon való megjelenésüket ábrázoltam* is, bemutattva, hogy a topológiai dimenzióban hogyan viszonyulnak egymáshoz, a biocönózis a biotóphoz elválaszthatatlanul kapcsolódva, hogyan teszi a geotópot és összetevőit ökotóppá.¹⁶ Gyakorlatilag pedig munkatársaimmal kuttattuk, elemeztük a geotényezők kapcsolatrendszerét, kölcsönhatásait stb. Ehhez elvi-módszertani tisztázások is szükségesek voltak. Indokoltnak tartottam a *földrajzi környezet* és a *földrajzi táj* differenciált fogalmi meghatározását. Eszerint a *földrajzi környezet* összetett fogalomkör, legáltalánosabb értelemben az ember, ill. társadalom életére, működésére ható abiotikus, biotikus, társadalmi, gazdasági tényezők összessége, amely(ek)re az ember (társadalom) visszahat, vagyis kölcsönkapcsolat áll fenn. Rendszerként természeti környezeti, átalakított természeti környezeti, társadalmi-gazdasági és kulturális-politikai alrendszerekből áll. Minden esetben feltételezettséget fejez ki, és viszonylatot tételez fel, s minthogy az ember kisebb-nagyobb csoportokban, társadalmi közösségekben (család, lakó- vagy munkahely – a topológiai dimenzióban gyakran ideiglenes jelleggel –, nagyobb emberi közösségeként egy-egy településben, megyében, régióban, országban, országcsoportokban, legtágabb értelemben a Földön) él, ezeknek a konkrét föld-

¹⁶ MAROSI S. (1981): Táj és környezet. *Földr. Ért.*, 30. 59–72.: 1. ábra.

rajzi környezetéről van szó. Ezek a konkrét földrajzi környezetek térkategóriákként térben és időben úgy kapcsolódnak egymáshoz, keresztezik és szövik át egymást, mint a konkrét ember-(társadalmi)csoporthoz és azok állandó vagy változó funkcionálásai.

A *földrajzi táj* viszont a természeti tényezők szerinti körzetek szintéziseként tekinthető, hiszen összetett hatások-folyamatok eredményeként kialakult terület egység; a tájalkotó tényezőknek, a szerkezetnek, a domborzatnak, az éghajlatnak, a vizeknek, a természetes növény- és állatvilágnak, a talajtakarónak és az emberi tevékenységnek együttes hatására létrejött és formálódó komplex földrajzi terület egység, hosszú természettörténelmi és rövid, de igen hatékony gazdasági, társadalomtörténelmi fejlődés eredménye. A térnek olyan, a szomszédságtól a hierarchiaszintnek megfelelően többé-kevésbé elhatárolódó egysége, amely a természeti és – egyre inkább – antropogén folyamatok és törvényszerűségek kölcsönhatására egyéni sajátosságokkal rendelkezik. Arculata ugyan mind fokozottabban módosul antropogén hatásra, térbeli alapja, határainak meghatározója azonban a természeti tényezők összessége (ami gyakran egy-két domináns tényező révén jut érvényre – pl. morfolitogén meghatározottság). A földrajzi táj regionális földrajzi egység, s a legkisebb taxonómiai chorológiai egység a kistáj. A kistájak homogén topológiai egységekből, geotópokból, fáciesekből, fáciescsoportokból épülnek fel, s mindinkább heterogenitást is tükrözve, de alapvető egyéni sajátosságokat hordozva kistájcsoportokká, középtájakká, majd nagytájakká, nagytájcsoportokká, kontinensrészekké, kontinensekké, ill. geozónákká társulnak.

A geoökológiai kutatások témakörébe már a hatvanas évek elején JAKUCS Pál ökológus közreműködésével, SZILÁRD Jenő munkatársammal beiktattuk a *mikroklímológiai vizsgálatokat*. Ezek során fontos cél volt a mikroklimában tükröződő számos természetföldrajzi tényező kölcsönhatásának feltárása, a különböző domborzatú, expozíciójú, közettani felépítésű (talajképző kőzetű), talajú, hő- és vízháztartású, növényzetű mikroterek felismerése, összehasonlítása, bennük a mikroklimamenetek törvényszerű lejtársodásának megfigyelése, esetenként mikroklímátípusok térképi ábrázolása.¹⁷ A vizsgált különböző típusok törvényszerűségei kiterjeszthetők hasonló területtípusokra is, vagyis reprezentatív jellegűek, s a kiértékelés gyakorlati hasznosítási javaslatok összegzésére is lehetőséget adott.

¹⁷ PL.: JAKUCS P.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (1967): Mikroklímamérések és komplex természeti földrajzi típusvizsgálatok a belső-somogyi futóhomokon (Nagybajom). *Földr. Ért.*, 16. 161–186.: 3., 4. ábra.

Vizsgálataink kiterjedtek síksági (ezen belül Duna-ártér, homok- és löszfelszín), dombsági (különböző irányú völgyek különböző kitettségű lejtői és allúviumai) és hegyvidéki (tetők, különböző kitettségű lejtők), ezen belül eltérő természetes vagy kultúrnövényzetű, különböző litológiai felépítésű és talajú *tájtípusok mikroklímaterének* bio- vagy ökotópjaira. Gyakori célkitűzésünk volt horizontálisan vagy vertikálisan megmutatkozó mikroklimatikus sajátosságok, differenciák okainak elemzése, ennek során a bio- és geoökológiai tényezők funkcionális értékelése, a domináns tényezők megállapítása.

E *tájélemzés* a tájtipológiai mikrotér- (ahogy a vizsgálat aspektusából elneveztem: mikroklímátóp) egységek megismerését szolgálta. Ehhez a bio- és geoökológiai, tipológiai vizsgálatokhoz hasonló, de más célú, főként mezőgazdasági termőterületek optimális hasznosítását célozták a hatvanas évek végétől *több tucatnyi*, jól megválasztott, reprezentatív *típusterületen* részletes (1:2000–1:10 000 m. a.), minden természeti tényezőre és antropogén hatásra kiterjedő *agroökológiai* felvételezéseink, értékeléseink (GÓCZÁN László, MAROSI Sándor, PAPP Sándor, SZILÁRD Jenő, HEVESI Attila, MOLNÁR Katalin), amelyek eredményeit *típusterületenként*, gyakran mezőgazdasági nagyüzemenként 10–12 tagú térképsorozatok, táblázatos vizsgálati adatok, dokumentációk serege, magyarázó-értékelő szöveges értékelések, üzemi tábla szintű területhasznosítási javaslatok tartalmazzák.¹⁸

E részletes tájélemzéseknek is és további táj kutatásoknak is alapja volt a SZILÁRD J.-vel kidolgozott *tájértékelési* irányzatunk (1963), amelynek feladatául és tárgyául tettük meg a táj természetföldrajzi tényezőinek komplex ismerete alapján a gazdálkodást befolyásoló kedvező vagy kedvezőtlen adottságoknak, mint a táj potenciáljának összefoglalását, a gazdálkodás, a társadalom számára előnyös vagy előnytelen természeti adottságok feltárását és értékelését. A tájértékelés tárgyából és feladatából következik, hogy nem csupán új természetföldrajzi irányzatnak, hanem *alkalmazott földrajzi diszciplínának* is minősítettük. Ezzel a táj kutatás társadalom- és gazdaságcentrikus ökológiai szemléletű magyarországi művelése már a hatvanas

¹⁸ GÓCZÁN L.–MAROSI S.–SZILÁRD J. (1972): A mezőgazdaság természeti erőforrásainak agroökológiai elemzése kelet-kisalföldi típusterület példáján. *Földr. Ért.*, 21., 13–41.: 1–7. ábra.; MAROSI, S.–GÓCZÁN, L.–SZILÁRD, J. (1975): Fiziko-geograficeszkaja ocenka landsaftov i landsaftno ekologicseskije iszszledovanija v Vengrii. *Geograficki Problemi na Obkr'zsevsata szrede*. Ind. B'lgarszkata Akad. na Naukite. Sofija, 123–136.: 1–11. ábra.; MAROSI S. (1980): Táj kutatási irányzatok, tájértékelés tájtipológiai eredmények. *Elmélet–Módszer–Gyakorlat*, 35. 119.: 11–20 ábra.

évek elején a német tájökológiai irányzatot is gazdagította. A kutatás feltáró, homogén területi alapegységeként – a tájökológia „ökotóp”-ját tartalmában is kibővítve – az „ökopottyp”-et (ökológiai potenciál-típus) határoztam meg.¹⁹

Ez az irányzat is érvényesült a szerzői és szerkesztői közreműködéssel eddig 6 kötetben megjelent *Magyarország tájféldrajza* sorozatban, a két-kötetes *Magyarország kistájainak katasztere* c. monográfiában, számos egyéb kiadványunkban, sajátos szintézisként a *Magyarország nemzeti atlasza* tájbeosztás- és tájtípus-térképlapjain és magyarázataikban.

Úgy vélem, a szűkebb tematikájú geomorfológiai kutatásoktól a komplex geoökológiai és tájlemezési vizsgálatokig ívelő munkálatok eredményei a tudományos megismerésen túl egyaránt szolgálták és szolgálják a természeti erőforrások, adottságok, ökológiai potenciálok általános és regionális értékelésével, célszerű hasznosításával, a racionális területhasználattal, a különböző létesítmények telephely kiválasztásával, idegenforgalmi vonzerők feltárásával a környezet- és természetvédelemmel szemben támasztott igények kielégítését.

Mindezekről gyakran, levelező taggá választásomat követő székfoglalóban is volt alkalmam megnyilatkozni. Most főleg geomorfológiai kutatáseredményeimből szándékoztam szemelvényezni, s miközben csak megemlítem, hogy jó fél évszázadon át egyebek mellett pl. sok *tudománytörténeti publikációm*, *megemlékezésem látott napvilágot*, amelyeket ugyancsak tartalmaz a SIMONFAI Lászlóné által intézeti jubileumi ülésünkre összeállított kiadvány, befejezésül köszönetnyilvánításokkal tartozom fél évszázadon át volt nagyon sok érdemdús intézeti munkatársamnak, együttműködő rokontudományi partneremnek, mindazoknak, akiknek segítségével a mai eseményre nem kerülhetett volna sor.

¹⁹ MAROSI S.–SZILÁRD J. (1963): A természeti földrajzi tájértékelés elvi–módszertani kérdéseiről. *Földr. Ért.*, 12., 393–417.: 1. ábra.

Márton Péter

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

FÖLDMÁGNESSÉG A RÉGMŰLT IDŐKBEN

Elhangzott 2002. február 11-én

„Magnus magnes ipse est globus terrestris”
(Gilbert, 1600)

Tárgyunk szempontjából régmúltnak azokat az időket fogjuk tekinteni, amelyekre nézve semmiféle közvetlenül megfigyelt, vagyis direkt méréssel megszerzett földmágneses adat nem áll rendelkezésre. A régmúlt idők földmágnességére vonatkozó ismeretekre tehát kizárólag közvetett mérésekkel juthatunk, feltéve, hogy léteznek, illetve fellelhetők erre alkalmas, ismert korú objektumok. Ilyenek pl. azok a kőzetek lehetnek, amelyek keletkezésükkor az egyidejűleg ható földmágneses térben, azzal párhuzamos irányú mágnesezettségre tettek szert, amit azóta is őriznek (stabil remanencia). Számos magmás és üledékes kőzetben fosszilizálódott így módon az egykori mágneses tér, csakúgy, mint kihalt kultúrák fennmaradt égetett agyagtárgyaiban, különféle rendeltetésű égető- és olvasztókemencéinek maradványaiban, amikor maguk a struktúrák az utolsó használatot (égetést) követően lehűltek a helyi mágneses térben.

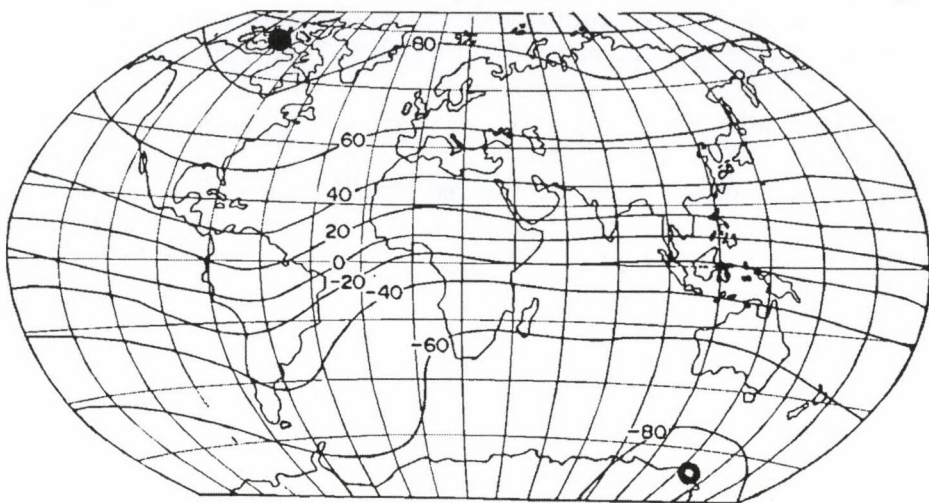
A kőzetek mágnesezettségének vizsgálatával a paleomágneses, a régészeti anyaggal az archeomágneses módszer foglalkozik. Mindkét módszer elsődleges célja a földi mágneses tér egykori irányának (és intenzitásának) meghatározása az arra alkalmas objektumok remanens mágnesezettségének „leméréssel”. Az eredmények széles körű alkalmazásra találnak mind a geofizikában, mind a földtanban.

Néhány, a későbbiekben felhasználásra kerülő földmágneses alapfogalom felfrissítése után, előadásomban a következő két kérdéssel foglalkozom:

1. A földmágneses tér időbeli változásai az elmúlt, mintegy 2000 évben az archeomágneses mérések alapján.

2. Az átlagos földmágneses (paleomágneses) tér szerkezete az elmúlt 300 millió évben.

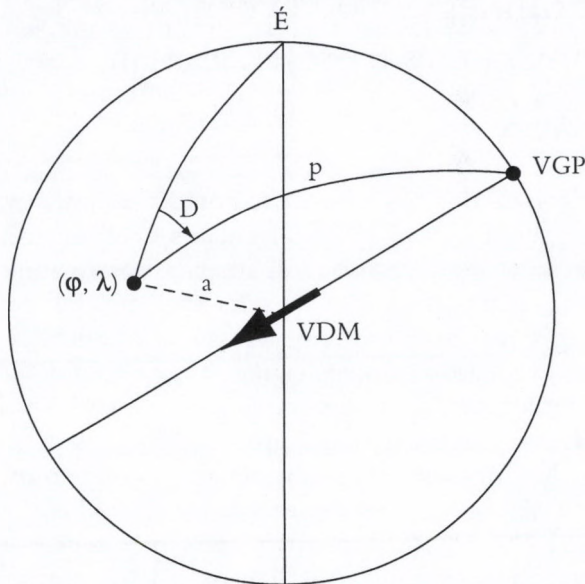
Gilbert óta tudjuk, hogy a földi mágneses tér magából a Földből ered, és közelítőleg olyan, mintha a földgömb egy homogén mágnesezettségű test volna, illetve más szavakkal, mintha egy a középpontjában lévő rövid, erős mágnes keltene. Gilbert mágneses gömbjének (terella) felszínén a tér eloszlását apró vasdrótdarabkák beállításával demonstrálta: a mágnes tengelyén átmenő bármely meridián mentén a tér irányában mágnesezett drótdarabka az Egyenlítőn vízszintesen, a sarkokon függőlegesen áll be a térbe (felfelé a déli, lefelé az északi mágnesezettségű póluson). A valódi földmágneses térben a nehézségi erő hatásától mentesített drótdarabkák beállítását a felszínen a vízszinteshez képest (mágneses inklináció, I) az 1. ábra szemlélteti. A tér alapvetően dipoláris jellegű ugyan, a mágneses pólusok ($I = 90^\circ$) és a mágneses egyenlítő ($I = 0^\circ$) jól kivehetők, de az is látható, hogy a jelenlegi földmágneses tér a terella teréhez képest jelentős torzulásokat tartalmaz (pl.



1. ábra. A mágneses inklináció (egyszerűsített) jelenlegi eloszlása a Föld felszínén. Az $I = 0^\circ$ jelzésű vonal a mágneses Egyenlítő. Az északi mágneses pólust tele kör, a D-i mágneses pólust üres kör jelöli. A pólusok aszimmetrikusan helyezkednek el a Föld középpontjához viszonyítva

a mágneses sarkok aszimmetrikus elhelyezkedése). Ezért a tér irányának jellemzésére az inklináció mellett még egy azimutális változó, a *mágneses deklináció* (D) bevezetésére is szükség van, amely a tér irányán átmenő meridiánnak a helyi meridiánnal bezárt szöge.

A \mathbf{F} vektorral reprezentált teljes földmágneses tér (Gauss nyomán) formálisan centrikus multipólok sorozatának hatásaként írható le. A jelenlegi tér domináns része (mintegy 80%-a) az elsőrendű multipól, a *földmágneses dipól* terében koncentrálódik. Ennek pólusait nevezik *földmágneses pólusoknak*. Centrikus dipóltérben (ez a modell a későbbiekben fog jelentőséggel bírni) egyszerű összefüggések állnak fenn egy-egy hely mágneses észlelési adatai (D , I és F , ahol F a térerősség nagysága) és a teret keltő dipól momentuma között. Tegyük fel, hogy a (φ, λ) földrajzi koordinátájú felszíni pontban a mérés (D , I) értékeket szolgáltatott. A deklináció kijelöli a pólus irányát a helyi meridiánhoz képest, az inklinációból pedig a pólus távolsága (p) határozható meg a tekintett ponttól, (I , F) mérés nyomán pedig a dipól momentuma (2. ábra). Nondipól jellegű perturbációkat is tartalmazó tér-



2. ábra. A virtuális geomágneses (földmágneses) pólus (VGP) és a virtuális dipólmomentum (VDM) definíciójához. (D , I) mérés esetén a VGP helye az a sugarú gömbön a deklináció szöge (D) által kijelölt meridián mentén $p = \arctg((1/2)\tg I)$ távolságra van a (φ, λ) koordinátájú felszíni mérési ponttól. Ugyanitt (I , F) mérés esetén a VDM kiszámítására $a \text{ VDM} = a^3 F(1 + 3\cos^2 p)^{-1/2}$ formula szolgál

ben alkalmazva a fenti számításokat, a kapott pólust, amely többé-kevésbé el fog térni a valódi földmágneses pólustól, *virtuális* (lehetséges) *geomágneses pólusnak* (VGP) nevezték el, a kiszámított momentumot pedig hasonlóan *virtuális dipól momentumnak* (VDM). Figyelemre méltó, hogy a földmágneses tér multipól perturbációinak véletlen jellegű eloszlása miatt, elegendően sok és egyenletesen eloszló felszíni észlelés felhasználásával kiszámított VGP-k (és VDM-k) átlaga jól közelíti a valódi földmágneses pólust (momentumot)!

A földmágneses tér időben változik. A változás spektruma igen széles. Az egészen rövid periódusú, külső eredetű változások (különbféle mágneses variációk) mellett, jelentősek az *évszázados és még hosszabb, esetenként geológiai idő léptékkal mérhető, nagy amplitúdójú változások*, beleértve a tér polaritásának megfordulásait és a tér alapvető szerkezetváltozásait.

A földmágneses tér időbeli változásai az elmúlt mintegy 2000 évben az archeomágneses mérések alapján

A) *A kezdetek*

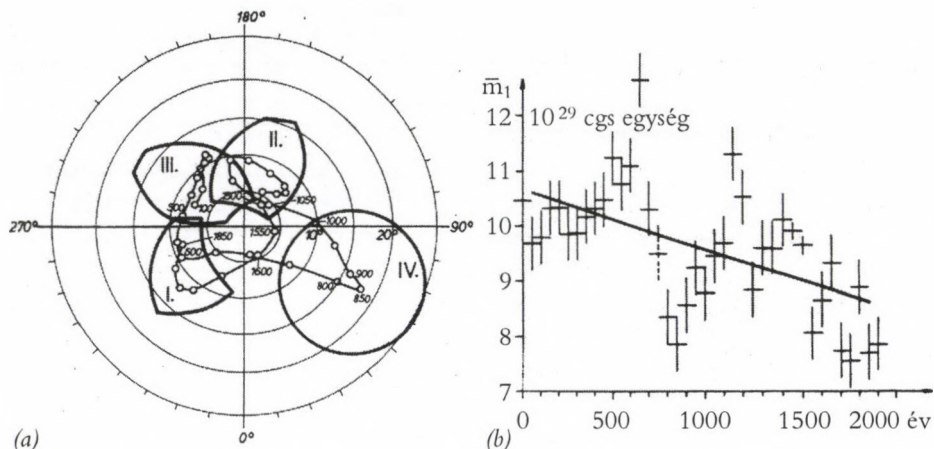
Folgheiraiter volt az első, aki felismerte, hogy az égetett agyagtárgyak a kemencében az égetést követő hűlés folyamán a helyi mágneses tér irányába mutató mágnesezettséget vesznek föl, amelyet hosszú időn át képesek lényegében változatlanul megőrizni. A felvételi módra utalóan ma ezt a mágnesezettséget *termoremanens mágnesezettségnek* (TRM) nevezik (ugyancsak neki tulajdonítható az a megállapítás, hogy a fiatal latiumi lávaközetek TRM-je a jelenlegi térrel azonos, míg az idősebbeké azzal ellentétes irányú). Feltételezve, hogy az agyagtárgyak égetéskori helyzete az azimutális orientációtól eltekintve ismert (megismerhető), Folgheiraiter számos ókori és más égetett agyagtárgy mágnesezettségének inklinációját mérte meg (Folgheraiter, 1896, 1899). Vázákon végzett méréseiből arra következtetett, hogy a mágneses inklináció Itáliában „*a VIII. században Kr. előtt kicsiny és negatív... 1-ső században Kr. előtt mint ma, Pompei 60°*” (Kr. u. 1. sz.), továbbá Attikában és Korinthusban a „*VIII. század Krisztus előtt negatív, VI. század null, V. század 20°*” volt (Eötvös, 1900). E meglepő eredményekre Eötvös hamarosan felfigyelt, hiszen az ő egyik eszköze, a *mágneses transzlatométer*, amelyet a mágneses tér gradienseinek kimérésére hozott

létre, tárgyak mágnesezettségének mérésére is alkalmas volt. Első ilyen célú vizsgálatai 1900. januári keltezésűek, és február 1-én eredményeiről már előadást is tartott a Matematikai és Fizikai Társulatban, *A mágnesi inklinációról a múlt időben* címmel (Eötvös, 1900). Eötvös ókori és kevésbé régi agyagtárgyak (vázák, téglák stb.) mágnesezettségének derékszögű komponenseit mérte meg a transzlatométerrel, a tárgyhoz alkalmasan illesztett koordináta-rendszerben, majd ezekből kiszámította a lehetséges inklinációt. Az Eötvös által megvizsgált tárgyak közül mindössze egyet, az általa Wartha-féle I. etruszk vázának nevezettet sikerült azonosítania Nagy Árpádnak, a Szépművészeti Múzeum munkatársának. A váza valójában dél-italiai eredetű, és a Kr. e. 4. századból való. A rajta mért inklináció 70° , de Eötvös előadási anyagában ismeretlen okból (-60°)-ként szerepel. A többi Wartha-váza is különös, negatív vagy kis pozitív értékű inklinációkat adott, e tárgyak eredete viszont egyelőre ismeretlen. Az újkori téglák mérése nyomán kapott inklinációk jól beleillenek mai ismereteinkbe ($I = 60\text{--}72^\circ$), és az újszönyi római tábor tégláin kapott mágnesezettségi komponensek is. Utóbbiak esetében két inklinációérték számítható ki. Eötvös a kisebbet (kb. 20°) választotta, a nagyobb (kb. 55°) tűnik helyesnek. Noha a transzlatométeres méréseket még néhány hónapig folytatta, írott publikáció nem született, valószínűleg Eötvös maga sem volt elégedett az eredmények konzisztenciájával.

B) Modern archeomágnesség

A kezdeti próbálkozások után, modern értelemben vett archeomágneses mérésekről és adatfeldolgozásról a múlt század 30-as éveitől kezdve beszélhetünk. A módszer megalapozójának a francia Thelliert szokták tekinteni, aki tisztázta a TRM pontos természetét, és kidolgozta azt az eljárást, amelynek segítségével az irányadatok (D , I) mellett az egykori, a hűlés idején ható mágneses tér erőssége (F) is meghatározhatóvá vált. Thellier munkássága nyomán Franciaország után másutt is (pl. Japán, Anglia, Szovjetunió stb.) megkezdődtek az archeomágneses mérések, és a '60-as évek végére jelentős mennyiségű archeomágneses mérési anyag halmozódott fel az elmúlt 2000 évre vonatkozóan, illetve kínálkozott egy „világméretű” analízisre.

Az elérhető archeomágneses eredmények négy nagy területegységen belül koncentráálódtak: 1. Európa, 2. Nyugat- és Dél-Ázsia, 3. Kelet-Ázsia (Japán) és 4. Észak- és Dél-Amerika. Az adatok változatos tartalmúak és

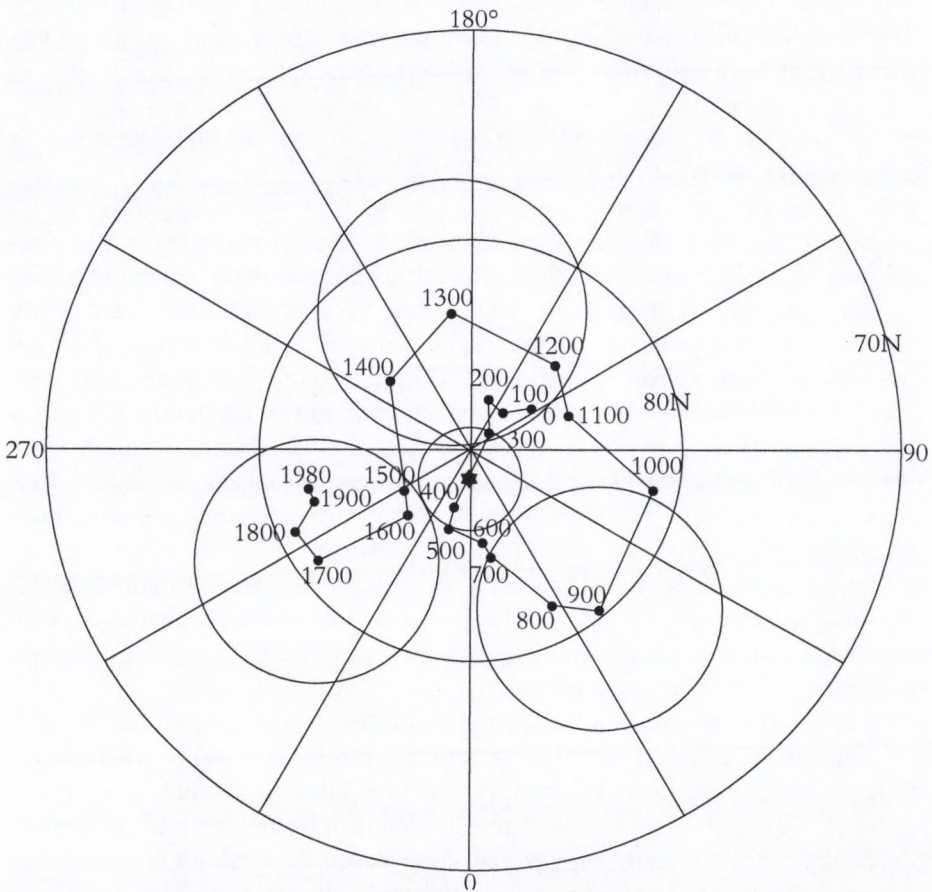


3. ábra. Az archeomágneses mérési eredményekből lezármasztott VGP (a), és VDM (b) adatok az idő függvényében 50 évenként, az elmúlt mintegy 2000 évben (Márton, 1970)

részletességük voltak, valamint az általuk lefedett időintervallumok is különböztek. A tartalmat illetően pl. Japánból D, I és F, Angliából D és I, a Kaukázusból I és F, Indiából csak F adatok álltak rendelkezésre. Az volt a kérdés, hogy a „helyi” adatok tartalmaznak-e olyan tulajdonságokat, amelyek az egész földmágneses tér sajátjai, illetve annak időbeli változására jellemzők. A viszonylag kevés és mind térben, mind időben kedvezőtlenül eloszló adat birtokában legfeljebb a virtuális dipól momentum (VDM) vektor komponenseinek (3 ismeretlen) meghatározása jöhetett szóba. A számításra kidolgozott algoritmus lehetővé tette, hogy nemcsak a (D, I), illetve (I, F) adatpárok (vö. 2. ábra), hanem minden egyes adat felhasználhatóvá vált (Márton, 1970). A VDM komponensei 0 és 1900 között 50 évenként kerültek kiszámításra, időpontonként átlagosan 8 (területegységekként 2–2) mérési pont 13 adatából (3 deklináció, 6 inklináció és 4 térerősség).

Az analízis végeredményét a megfelelő VGP-k és VDM-ek idősorai szolgáltatták (3. ábra). Mindkettő nagyfokú konzisztenciát mutat, és a földmágneses tér évszázados változásának egyfajta leképezéseként tekinthető. A kapott képek értelmezéséhez tételezzük fel, hogy a földmágneses tér a történelmi időkben is uralkodóan centrikus dipóltér volt, azaz egyrészt a mindenkor VGP-k átlagosan nem estek túl távol az azonos korú földmágneses pólusoktól (a statisztikailag becsülhető 10° -os eltérés már pesszimiztikusnak számít), másrészt a VGP-k és VDM-ek időbeli változásaiban mind dipól, mind nondipól hatások érvényesültek. A kétféle eredetű hatás szétválasztása azokban az idő-intervallumokban végezhető el, amelyek fo-

lyamán vagy az egyik, vagy a másik hatás az uralkodó. Úgy tűnik, hogy ez a VGP-k esetében vihető jobban keresztül (a VDM-ek idővel csökkenő tendenciája [3.b ábra] valószínűleg a földmágneses dipól momentumának csökkenését tükrözi az elmúlt két évezredben). A VGP menetében két alapvető változási jelleg ismerhető fel: kicsiny, hurokszerű mozgás és nagyobb, viszonylag gyors VGP-áthelyeződés. A hurokszerű (nondipól) variációk idején a földmágneses pólus valószínűleg stacionárius (közel állandó helyzetű), a nagyobb VGP változások idején pedig éppen a földmágneses pólus áthelyeződései (dipólvariáció) tükröződnek a VGP pályájának megfelelő szakaszán. Ezen értelmezési séma szerint a történelmi korokon belül



4. ábra. A földmágneses pólus vándorlása az elmúlt 2000 évben
Merrill és McElhinny (1983) szerint

az évszázados változás négy periódusban volt dominánsan nondipól variáció, azaz a római korban (III.), a középkorban (II.), az elmúlt néhány száz évben (I.) és végül rövid ideig 800–900 (IV.) körül. A közbülső időszakokban lezajló, viszonylag gyors és nagy ($10\text{--}20^\circ$ -nyi) VGP-mozgásokban dominánsan dipól variáció, a földmágneses pólus helyének „ugrásai” tükröződnek (3. ábra). Figyelemre méltó, hogy miközben a VGP-k leggyakrabban a $8\text{--}10^\circ$ pólustávolság tartományba esnek, a teljes analizált időszakra vonatkozó átlagírányuk véletlenül ugyan, de $1\text{--}2^\circ$ -on belül a földrajzi pólust jelöli ki.

A fent ismertetetthez hasonló, a földmágneses pólus helyének meghatározását célzó analízist 1970 óta többen is végeztek a folyamatosan növekvő mennyiségű archeomágneses adatok felhasználásával. Leginkább idézett Merrill és McElhinny (1983) itt is bemutatott ábrája (4. ábra), amely megerősíti a fent leírt eredményeket és azok értelmezését.

C) Hazai archeomágneses vizsgálatok

Az archeomágneses mérések a jelenkori mágneses obszervatóriumi szolgáltat kiterjesztéseként foghatók fel a régmúlt időkre. Területi érvényességük, a földmágneses tér regionális változékonysága miatt korlátozott, kb. 500×500 km nagyságú az a tartomány, amelyen belül elvégzett mérések egységes adatrendszerbe foglalhatók. Magyarország „környezetében” viszonylag kiterjedt archeomágneses adatrendszer ismeretes Angliából, Franciaországból, Bulgáriából és Ukrajnából (Daly and Le Goff, 1996). A hazai archeomágneses kutatások a saját „obszervatóriumi” feladatok ellátása mellett a nyugat-európai és kelet-, délkelet-európai adatrendszerek összekapcsolását is szolgálják.

Magyarországon a megelőző időkben néhány elszórt és bizonytalan D adattól (15. sz. vége, 16. sz.) eltekintve a mágneses tér meghatározásában kizárólag az archeomágneses mérésekre vagyunk utalva. Az archeomágneses vizsgálatok viszont feltételezik:

1. a régmúlt idők mérésekre alkalmas objektumainak napvilágra kerülését (ásatások révén) és ily módon az ásató régészek közreműködését. Az elmúlt 15–20 évben, noha intézményesen nem sikerült a szükséges együttműködést megteremteni, sok régész kolléga segítette az archeomágneses méréseket egyrészt azzal, hogy jelezte, ha valami előkerült, és egyben lehetővé tette a mintavételt, másrészt rendelkezésre bocsátotta a megmintázott objektum régészeti korát;

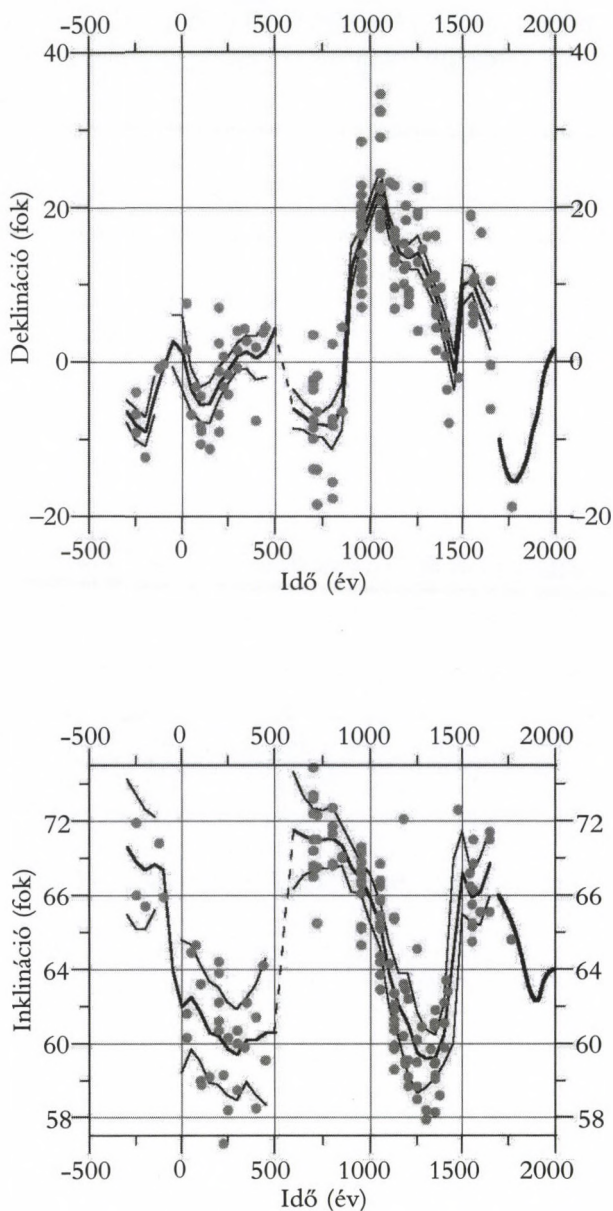
2. szükséges még a minták előkészítésére szolgáló műhely és egy megfelelően felszerelt laboratórium a „mérések” elvégzéséhez. Az alapvető, a paleomágneses vizsgálatokban is használatos eszközök: legalább egy magnetométer a mágnesezettség mérésére, termo- és váltóterű lemágnesező berendezések a mágnesezettség stabilitásának vizsgálatára és más kiegészítők, pl. a mágneses anizotrópia kimérésére alkalmas műszerek.

Hazai archeomágneses méréseinkben kizárólag „in situ”, vagyis helyben maradt objektumokkal (különbféle rendeltetésű kemencék maradványaival) foglalkozunk. A mérési eredmény ennek megfelelően egy statisztikai jellemzőkkel (pontosság, konfidencia) ellátott helyi földmágneses irány, azaz (D, I) adatpár, amelynek régészeti kora ismert. Ma 31 lelőhelyről származó, kb. 150 ilyen adatpárral rendelkezünk Kr. e. 250 és Kr. u. 1750 között. Az adatok időbeli eloszlása sajnos nem egyenletes, pl. sok eredmény van az Árpád-korból, de a „sötét középkorból” szinte semmi (5. ábra).

Az évszázados változás modellje az adatok simító szűrésével állítható elő. Ebben az eljárásban az irányadatokat egységvektoroknak tekintjük, és előre meghatározott hosszúságú időablakban átlagoljuk. Több lehetséges átlagolási séma közül az eredetileg Le Goff által ajánlott kétváltozós statisztikai módszer került alkalmazásra, amely az egyidejű adatok szórása mellett, azok időbeli bizonytalanságait is figyelembe veszi (Le Goff et al., 1992). Az átlagolás során használt ablak hossza 100 év volt (a régészeti korok bizonytalanságai ennél rövidebb ablak alkalmazását nem tették lehetővé), és a számítás 50 évenként történt, vagyis az 5. ábra középső, vastagabban kihúzott átlaggörbájén csak minden második pont független. A kísérő alsó és felső, vékonyabb vonallal megrajzolt görbék a 95%-os konfidenciahatárnak felelnek meg.

Az 5. ábrán bemutatott görbék tekinthetők ma a földmágneses térirány évszázados változásának legjobb modelljeként Magyarország területén Kr. e. 250-ig visszamenőleg. A két irányösszetevő közül az inklináció változása az egyszerűbb. Az inklinációnak az elmúlt 2300 évben két maximuma és három minimuma volt, a változás átlagos amplitúdója 5°-nyi. Az első másfél ciklus domináns periódusa közel 1000 év, míg ugyanez a második ciklusban csak 650 év. A deklináció variációja ezeknél mind hosszabb, mind rövidebb periódusokat tartalmaz. Az első 1000 és az utolsó 300 évben negatív, a közbülső időkben pozitív értékűek a deklinációk. A legnagyobb negatív deklinációk (–20° közelében) a 8. és 18. században, a legnagyobb pozitív deklinációk (20° felett) a 11. században fordultak elő.

Az európai archeomágneses adatrendszerekből levezetett területi évszázados irányváltozási modellek könnyen párhuzamosíthatók egymással. Pl. kis területi különbségektől eltekintve, a magyarországi, a franciaországi és



5. ábra. A Budapestre vonatkoztatott archeomágneses deklináció- (D) és inklináció- (I) mérési eredményei (pontok) és a simított archeomágneses irányok (vastagabb vonalak) a 95%-os konfidencia-határokkal (vékonyabb vonalak) (Márton, 2001). A 2000 előtti vastag folytonos szakaszok közvetlen megfigyelések eredményei.

az angliai D és I variáció fő vonásai, beleértve a szélső értékek fellépésének idejét is, általában jó egyezésben vannak egymással. A területi különbségek főleg a deklinációértékek eltérésében jelentkeznek. Pl. a korai középkorban és 1400 körül a magyarországi deklinációk lényegesen kisebbek, mint a franciaországiak, az inklinációkban pedig 1300-tól napjainkig található mintegy 100 évnyi fáziskülönbség. Hasonlóan a magyarországi és az ukrain inklinációvariáció a legtöbb időszakban jól egyezik, viszont a hazai deklinációvariáció több részletet mutat. A mindkét adatsorban fellelhető korai középkori negatív inklinációk és inklinációminimum kelet-európai sajátágnak tűnnek. Végül említésre méltó még a magyarországi és bulgáriai inklinációvariáció hasonlósága, és hogy a bulgáriai variáció mintegy 100 éves késésben van a magyarországihoz viszonyítva.

Az átlagos földmágneses (paleomágneses) tér szerkezete az elmúlt 300 millió évben

A közvetlen, valamint az archeomágneses mérésekkel a földmágneses tér (helyi és) pillanatnyi értékei határozhatók meg. A paleomágneses mérések esetében ez ritkán fordul elő, ui. a paleomágnesség vizsgálati objektumai (a kőzetek s.l.) a tér irányának rövidebb-hosszabb időre vonatkozó átlagát tárolják (gyorsan felhalmozódó üledékek [pl. varvok], vs. lassan felhalmozódó [pl. mélytengeri] üledékek stb.).

A paleomágneses gyakorlat során általánosan elfogadottá vált, hogy ha egy statisztikailag meghatározott (D, I) irányadat legalább 10^4 – 10^5 év hosszúságú időre vonatkozik, akkor az adatból számítható VGP az egyidejű földmágneses pólussal, az ún. *paleomágneses pólussal* azonosítható, azaz a földmágneses tér időátlagban az elképzelhető legegyszerűbb szerkezetű, centrikus dipóltérként viselkedik (vö. mottó). A paleotér másik nevezetes tulajdonsága, hogy időről időre polaritást vált. A földtörténet folyamán rövidebb-hosszabb N (normál, olyan, mint ma) és R (reverz vagy fordított) polaritású időszakok (chronok) követték egymást. A paleotér szerkezetét azonban a polaritás nem befolyásolja, ezért tárgyalásunkban a térfordulásokról több szót nem ejtünk. Annál inkább paleomágneses pólusokról és egy másik, nem földmágneses jelenségről, a *kontinensek vándorlásáról* a nem túl távoli földtani időkben (< 300 millió év).

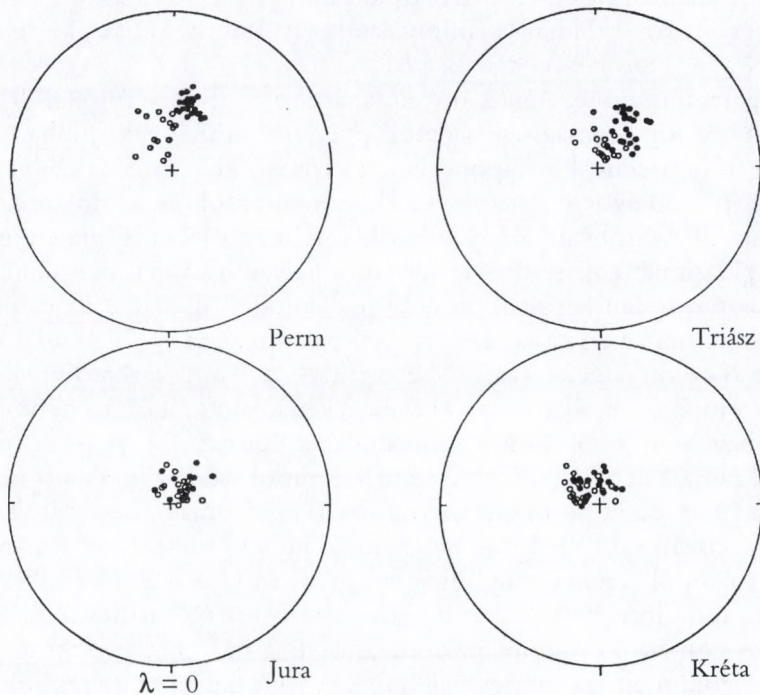
Utóbbival kezdve, ma általánosan elfogadott, hogy a mai szárazulatok a paleozoikumban egyetlen hatalmas őskontinensben, a Wegener-féle Pan-

gaeában tömörültek (6. ábra). Pangaea ebben a formában a variszkuszi időkben (karbon) állhatott össze, és ezután mintegy 100 millió évig, a perm és a triász folyamán, valamint a júra elején, kisebb posztorogén deformációktól eltekintve, stabil egységet képezett. A déli kontinensegyüttesnek (Afrika, Dél-Amerika, India, Ausztrália, Antarktis) Wegener a Gondwana, az északinak (Észak-Amerika, Eurázia) a Laurázia nevet adta. A késői júra és a kréta ősföldrajz a fenti képtől (6. ábra) fokozatosan különbözik, amennyiben a júrában megkezdődött, a krétában pedig folytatódott Pangaea feldarabolódása (a kontinensek vándorlása) a mai elrendeződés irányába. Hangsúlyozandó, hogy sem a Pangaea-, sem a júra- és kréta-ősföldrajz rekonstruálásában paleomágneses adatokat nem használtak, tehát az egyidejű ősföldrajzi kép a paleomágnességtől független, és mint ilyen, alkalmas lehet a paleomágneses tér szerkezetének tanulmányozására.



6. ábra. A kontinensek lehetséges elrendeződése a perm folyamán (Pangaea)
Sztereografikus vetület. Eurázia jelenlegi helyzetében. A vetítési centrum a $\varphi = 18,2^\circ$,
 $\lambda = 18,5^\circ$ koordinátájú pont. A kör a felső félgömb határvonala

E célból összegyűjtve a kréta, júra, triász és perm korú paleomágneses pólusokat és elhelyezve az illető korra vonatkozó ősföldrajzi rekonstrukción, a 7. ábrán látható eloszlások adódnak. Amennyiben a felhasznált rekonstrukciók az idézett korokban helyesen reprodukálják az ősföldrajzi viszonyokat, valamint a paleomágneses tér (azaz a földmágneses tér 10^7 év rendű időre vonatkozó átlaga) ugyanakkor centrikus dipól szerkezetű volt, akkor elvárnánk, hogy a pólusok egy-egy koron belül, bizonyos, nem túl nagy szórással egyetlen pont, a korra vonatkozó paleomágneses pólus körül csoportosuljanak. Ez a kréta- és júra pólusokra teljesül, a triász és még inkább a perm esetében viszont két külön pólus, egy Laurázia- és egy Gondwana-pólus látszik kirajzolódni. Utóbbiak mintegy 20° -nyi távolságra vannak egymástól, továbbá a Gondwana-pólus túl közeli Gondwanához képest, a Laurázia-pólus meg túl távoli Lauráziához képest. Minthogy két



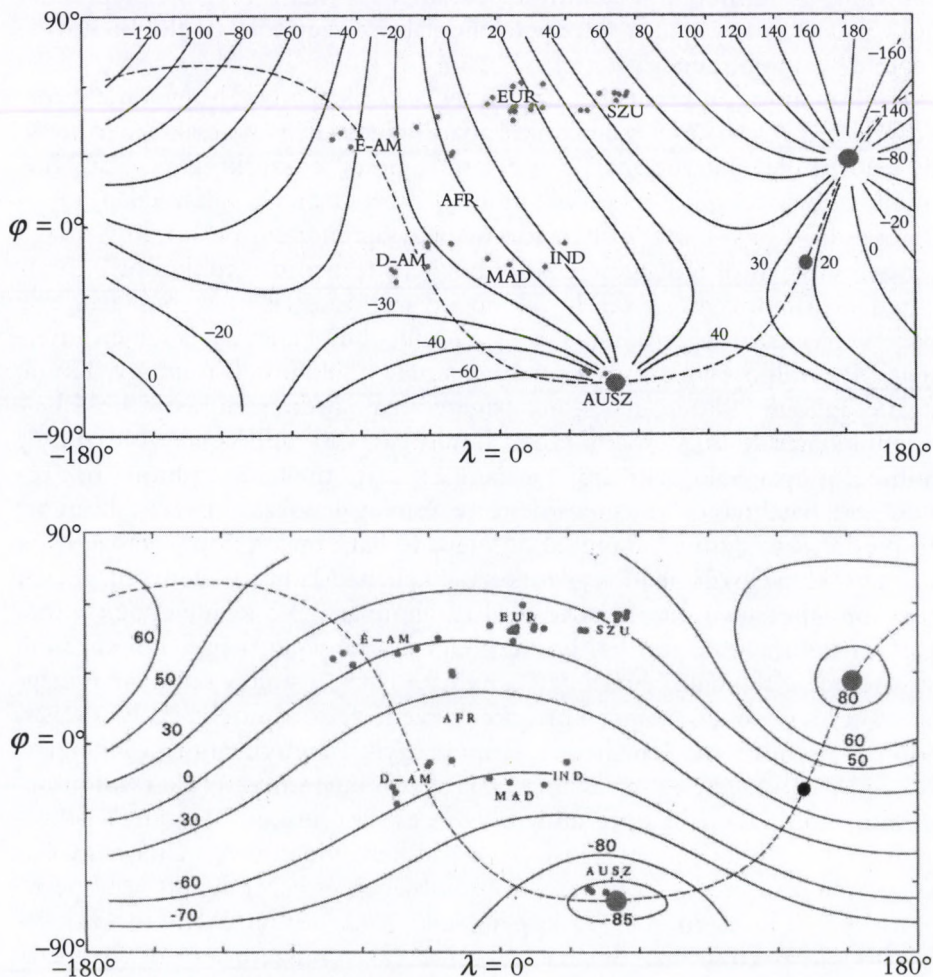
7. ábra. Az aktuális ősföldrajzi rekonstrukcióhoz (Eurázia jelenlegi helyzetében) forgatott paleomágneses pólusok eloszlása sztereografikus sarki azimutális vetületen a kréta, a júra, a triász és a perm korokban. A triászban és a perm-ben a Laurázia-pólusok (tele körök) és a Gondwana-pólusok (üres körök) átlagosan mintegy 20° -kal különböznek egymástól. Előbbiek túl távoliak Laurázia, utóbbiak túl közeli Gondwana kontinentális tömegéhez képest

paleomágneses pólus egyetlen korban sem lehetséges, meg kellett vizsgálni, hogy 1. a Pangaea-ősföldrajz megváltoztatásával egyesíthetők-e a pólusok, vagy 2. a paleotér centrikus dipóltól különböző szerkezete miatt kettőződhetek meg a pólusok.

1. Az ősföldrajzi megoldás Laurázia és Gondwana közvetlen, mintegy 2000 km-es közelítését kívánná meg, ami ugyanekkora fedést hozna létre az érintett kontinentális tömegek között, tehát nem vihető keresztül. Lehetne még operálni pl. Gondwana elforgatásával Lauráziához képest pl. keleti irányban, és úgy közelíteni Lauráziához, hogy Afrika helyett Dél-Amerika északi partja illeszkedjék Észak-Amerikához. Ez a formális megoldás valóban kissé közelíti egymáshoz a Laurázia- és Gondwana-pólusokat, azonban ez sem tartható, mert már a permo-triászban megkívánná a lényegesen fiatalabb Atlanti-óceán meglétét mintegy 500 km-es szélességben, és jelentős fedésbe hozná Afrikát Európával (Marokkót a Donyec-medencével). Az ősföldrajz manipulálására tett kísérlet tehát sikertelennek bizonyul a fenti probléma kezelésére.

2. A paleotér szerkezetének revíziója, azaz egy olyan térmodell felállítása, amelyhez a paleomágneses adatok (mérési eredmények) jobban illeszkednek, mint a centrikus dipóltérhez, az adatok kis száma és kedvezőtlen eloszlása (paleomágneses adatok csak kontinensekről, azaz a földfelszínnek maximum 30%-áról vannak) eleve csak korlátozott lehet. Emiatt a legegyszerűbb, legsimább térmodell, az általános helyzetű, vagyis nem feltétlenül centrikus térmodell került kipróbálásra. E modell illesztése az ősföldrajzi rekonstrukciókra vonatkoztatott eredeti paleomágneses (D, I) adatokra, a következő eredményekkel járt (Márton, 1985). Amint várható volt, a krétában és a júrában az adatok illeszkedése a kiszámított általános helyzetű dipól teréhez nem jobb, mint a centrikus dipóltérhez, vagyis e két földtani korra nézve a paleomágneses tér centrikus dipól szerkezete ez úton is igazolódott. A triász és perm esetében viszont a paleomágneses adatok illeszkedése a kiszámított általános helyzetű (mintegy 1000–1200 km-rel excentrikus) dipól teréhez szignifikánsan jobb, mint a legjobban illeszkedő centrikus dipóltérhez. A 8. ábra a permre vonatkozó általános helyzetű dipóltér izogonjait (az azonos paleodeklinációjú helyeket összekötő vonalakat) és izoklinjeit (az azonos paleoinklinációjú helyeket összekötő vonalakat) mutatja a paleotér pólusainak és a dipól excentricitás irányának megjelölésével, továbbá a felhasznált adatok Pangaeára vonatkoztatott származási helyeinek feltüntetésével (ugyanilyen tartalmú térkép a triászra is készült). Ez tehát egy néhányszor 10^7 év nagyságrendű időre vonatkozó paleomágneses térkép, amelytől elvárjuk, hogy a feltüntetett paleomágne-

ses mérési helyeken kiolvasott D és I értékekből kiszámítható individuális paleomágneses pólusok átlagai egyrészt visszaadják a Laurázia és Gondwana átlagos paleomágneses pólusok 20° -os eltérését, másrészt azokkal meg is egyezzenek. Minthogy mindkét elvárás teljesül kimondhatjuk, hogy a tri-



8. ábra. A paleomágneses tér (azaz a földmágneses tér időbeli átlagos) irányának eloszlása a perm folyamán a Pangaea ősföldrajzi rekonstrukción (6. ábra), a paleomágneses adatok származási helyeinek (pontok) feltüntetésével. A felső ábra a paleodeklináció, az alsó ábra a paleoinclináció izovonalas térképe, amelyeken az egykori pólusokat nagyobb pontok, az excentricitás irányt az ezen pontokat összekötő meridián (szaggatott vonal) mentén kisebb pontok jelölik

ász és perm folyamán az adott ősföldrajz mellett a paleomágneses tér konfigurációja általános helyzetű, nem centrikus dipóllal szignifikánsan jobban közelíthető, mint centrikus dipóllal. A modell verifikálását célzó további numerikus vizsgálatok, amelyekkel azt lehetett bizonyítani, hogy a nem centrikus dipólmodell kiszámított paraméterei nem függenek az adatpontok tartományának a felszínen elfoglalt helyzetétől, az előbbi következtetést szintén megerősítették.

Ezek után joggal kérdezhetjük, mi lehet az oka annak, hogy a mezozoikum elején (triász) és a paleozoikumban (szigorúan véve csak a permben, de valószínűleg a karbonban is) a paleomágneses tér szerkezete „kissé” bonyolultabb volt, mint a későbbi földtani korokban. A válasz talán abban keresendő, hogy a két szóban forgó, nagyságrendben 10^8 év hosszúságú időben egymástól lényegesen különböző tektonizmus „működött”, és az egyidejű paleomágneses terek különböző szerkezete is közvetve talán erre vezethető vissza. Vegyük ugyanis figyelembe, hogy a Pangaea idején (mintegy 100 millió évig) az őskontinens, amely a felszínnek mintegy 30%-át egybefüggően fedte le, hatékony szigetelő pajzsot képezhetett a Föld belsőjéből kiáramló hő számára. Hosszú, mintegy 100 millió évre volt szükség ahhoz, hogy a Föld belső hője, a Pangaea alatt emelkedő „plume”-ok révén ezt a hatalmas őskontinenst feltörje, és megalapozza a mezozoikum óta működő tektonizmust. Pangaea hőszigetelő hatásának a köpeny-mag határ hőmérséklet-eloszlásában is jelentkeznie kellett. Alatta a köpeny-mag határ forróbb lehetett, mint az ősóceán alatt, ahonnan a hő könnyebben jutott a felszínre. Ez a területi hőmérséklet-különbség a mag felszínén, mint hosszú ideig fennálló határfeltétel, nyilván hatással volt a külső mag mágneses teret generáló átlagos konvekciós szerkezetére, amelyben így hosszú időn át aszimmetria létezhetett. Ennek egyik megnyilvánulása lehetett a felszíni paleomágneses tér aszimmetriája. A hőkiáramlás területi különbsége mindaddig fennállhatott, amíg a Pangaea alatt működő „plume”-ok végül is feltörték az őskontinenst (a júrával kezdődően), ami által nagyrészt megszűntek a felszíni hőkiáramlás különbségei, és ezzel együtt (a köpenykonvekciók közvetítésével) a köpeny-mag határ hőmérséklete is homogénizálódott. A külső mag új, átlagos konvekciós rendszere viszont tapasztalat szerint időátlagban centrikus dipólteret generál a felszínen. Természetesen mindez egyelőre puszta spekuláció, amelyet viszont alá lehetne vetni numerikus modellkísérletekkel történő ellenőrzésnek.

Irodalom

- Gilbert, W. (1600): *De Magnete*. P. Short, London. English translation (1900), Chiswick Press, London
- Folgheraiter, G. (1896): Ricerche Sull'inclinazione Magnetica All'epoca Etrusca. *Atti Reale Accad. Lincei*, 5, 2, 293.
- Folgheraiter, W. (1899): Sur les variations séculaires de l'inclinaison magnétique dans l'antiquité. *J. de Phys.*, 3^es., 8., 660.
- Eötvös L. (1900): *Kéziratok*. MTA Könyvtára. Budapest
- Márton P. (1970): *A földmágneses tér paleoszekuláris variációja az elmúlt kétezer évben*. Kandidátusi értekezés. Budapest
- Merrill, R. T. and McElhinny, M. W. (1983): *The Earth's Magnetic Field: its History, Origin and Planetary Perspective*. Academic Press, London, 401 p.
- Daly, L. and Le Goff, M. (1996): An updated and homogeneous world secular variation database. I. Smoothing of archaeomagnetic results. *Phys. Earth planet. Inter.*, 93, 159–190.
- Le Goff, M., Henry, B. and Daly, L. (1992): Practical method of drawing VGP path. *Phys. Earth planet. Inter.*, 70, 201–204.
- Márton, P. (2001): Recent achievements in archaeomagnetism in Hungary. *AARCH2001. Report on the 2nd AARCH Meeting*. 86–96. Montanuniversität, Leoben.
- Márton, P. (1985): Configuration of the palaeomagnetic field. *Annales Univ. Sci. Bud. Sectio Geol. Tom. I–II*. 68–98.

Mészáros Rezső

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

A TÉRPÁLYÁKTÓL A KIBERTÉRIG

Elhangzott 2002. január 22-én

Előadásomnak az a célja, hogy bemutassa kutatói tevékenységem gondolatvilágát. Számomra a földrajzi világ az emberi tevékenységek és a természeti jelenségek olyan összessége, amelyek egymásra hatásából különféle, időben változó térbeli elrendeződések (eloszlások) alakulnak ki. A földrajzi vizsgálat célja nem más, mint ezen elrendeződések belső szerkezetének és hatásmechanizmusainak feltárása, értelmezése. Általánosabb értelemben a cél valójában az emberi tevékenységek és a természeti környezet egyensúlyállapotainak megismerése, rendszerbe foglalása és hasznosíthatóvá tétele. Az elmúlt közel negyven évben arra kerestem a választ, hogy hogyan jelenik meg az emberi tevékenység a tér és az idő viszonyrendszerében, és eközben milyen belső mechanizmusok alakulnak. De azt is mondhatnám, hogy az elmúlt negyven esztendő nem volt más, mint egy geográfus bolyongása térben és időben.

Egy közismert megállapítással kezdem, ami minden valamirevaló egyetemi tankönyvben benne van: „A világkereskedelem liberalizációja egyre növekszik, a gazdasági-társadalmi szerkezetváltásban az állam szabályozó szerepe mérséklődik, és ezzel párhuzamosan erősödik a nemzetközi gazdasági integrációs szervezetek szerepe. Mindez megváltoztatja a nemzeti, hagyományos munka- és életritmust, átformálja a társadalom történetileg kialakult térkapcsolatait, és alig érzékeny a kialakult vagy éppen kijelölt

régióalakzatok határait. Az a tapasztalat, hogy a termelés nemzetközivé válása, a piac globalizálódása és az általános technikai és informatikai fejlődés előtérbe helyezi az idő szerepét a versenyhelyzet megítélésében.”

Lehetséges, hogy át kell értékelnünk megszokott térfogalmainkat? Lehetséges, hogy át kell értékelnünk az idő szerepéről vallott megrögzött nézetünket?

Valószínű, hogy a földrajztudomány fejlődése során ezt mindig meg kellett vagy meg kellett volna tenni, azzal együtt, hogy tudjuk, a földrajztudomány három fő kategóriája – a tér, a hely és az idő – kölcsönösen összefügg. Gyakran érte (éri) azonban a szétválasztás vádja az elméleti vagy módszertani megközelítések során, amikor hol ezt, hol azt az elemet hangsúlyozzák túl.

A 20. század elején a földrajztudományt elsősorban a helyek tudományának tekintették, bár a környezetnek az élet alakulására gyakorolt megkülönböztető szerepét hangsúlyozó francia, illetve a tájfejlődést előtérbe helyező német iskola felfogásában egyértelműen kimutatható az idő mint az egyik meghatározó elem. Ezzel szemben a térelemzés háttérbe szorult. Ez meglepő, hiszen von Thünen vagy Weber munkássága alapján már akkor vélni lehetett, hogy van mód a földrajztudományban a gazdasági viselkedés térbeli megoszlásában mutatkozó rendszeresség felismerésére és értelmezésére.

Később a földrajz ugyan nagy fontosságot tulajdonított a térbeli elemzés módszerei tökéletesítésének, de az idővel való harmónia megteremtése nem mindig volt az elméletek központi kérdése.

Jól tudjuk, hogy a tér előtérbe állítása az idő majdnem teljes kizárásával azzal a veszéllyel jár, hogy a földrajz egysíkú lesz. Az elemző modellek nagy része alapvetően statikus, és olyan térbeli szerkezetekre vonatkozik, amelyekben az adott időpontban jelenlévő erők uralkodnak. Ezek a modellek bizonyos fokig „időérzékennyé” tehetők, de többségük eredendően nem alkalmas folyamatelemzésre.

Az idő előtérbe állítása viszont végső soron egyfajta kényszer következménye. Ha ugyanis a tér kijelölésében bármiféle torlódás lép fel, abban többnyire a szűkre szabott időtartam játszik szerepet.

Azt hiszem, alapvető annak elfogadása, hogy a tér és idő egyéni érzékelését a szerzett ismeretek nagymértékben formálják. Az embernek ugyan van veleszületett hely- és térérzéke, valamint bioritmusából következően időérzéke, ám a térbeli rend érzékelése az élettartam alatt a szociális, kulturális és környezeti tapasztalások összhatásának eredményeként alakul ki. Ez azt jelenti, hogy a tértudat egyénenként eltérő térszerkezetet tartalmaz,

amely a kialakító tényezők kölcsönhatásai miatt hierarchikus rendet képez. Az egyén térszemléleti rangsora alapvetően két nagy egységre osztható: rendszeresen birtokolt térre (otthon, lakóhely, munkahely stb.) és alkalmanként látogatott térre (különbféle személyes kapcsolatok, utazások stb.). Ez utóbbiak távoliak is lehetnek térbelileg, de időben már nem szükségszerűen, hiszen a közlekedés fejlődése, illetve a mikroelektronikus kommunikáció térhódítása napjaink konkrét tapasztalásává teszi, hogy miként győzi le az idő a teret. Vagyis a sebesség és a távolság ilyen viszonya lényegében megváltoztatja a valódi helyek térképét.

Más oldalról viszont fontos figyelni Enyedi György felismerésére, nevezetesen arra, hogy a tér és társadalom hagyományos kapcsolata a modern társadalmakban alapvetően megváltozott. A technikai fejlődés olykor erősen eltávolította a társadalmi térhasználatot a természeti adottságoktól, ami jelentős konfliktus forrása lett. A társadalmi folyamatok szükségszerűen társadalmi törvényszerűségek alapján futnak le, de amelyek térbeliségét éppúgy vizsgálni kell, mint történeti alakulását.

Az előbbieket alapján talán belátható, hogy az ember élete során sok és különböző irányban szerveződik. Tevékenységeinket a különböző szintű társadalmi szerveződések keretein belül végezzük, s mindegyiknek megvan a maga térbeli kifejeződése. Ez azonban gyakran nem folytonos sem térben, sem időben. Különböző mikroterek funkcionálisan is eltérő halmaza vagy valamilyen rendszere jöhet létre. Ebből következik, hogy a modern társadalmak földrajzilag sokkal töredékesebbek a térben, mint a hagyományosak.

Nem kétséges, hogy a modern társadalmakban az egyének és közösségek kiterjedt tevékenységi formái az egyre bonyolultabbá váló térbeli eloszlásban és a migrációban fejeződnek ki. Az sem kétséges, hogy a mai körülmények között az idő elosztása fontossá válik mind általános társadalmi-gazdasági, mind helyi, egyéni viszonylatban. Konkrétan a termelés, a szolgáltatás vagy bármi más tevékenység térbeli helye, térbeli hatóköre, az elérhetőség által hordozott költségtényező révén teszi az időt a gazdaságosság minősítésének egyik elemévé.

Az az újrafelismerés tehát, hogy szükség van az emberi tevékenység és a környezet közötti kölcsönhatás tanulmányozására a tér-idő folytonosságában, arra vezetett, hogy ismét feltámadt az igény számos földrajzi probléma új megközelítésére. Ezek között valószínűen a legnagyobb formátumú konstrukció az „időföldrajz”, a Time Geography, amit az 1960-as évek végén, a '70-es évek elején a svédországi Lund egyetemén Hägerstrand és munkatársai alkottak. Az időföldrajz olyan modellre épül, amelyben minden létező szerves, szervetlen, emberi és művi dolog tér-idő összessége ab-

rázolható *térbeli pályákként*, amelyek mindig ott kezdődnek, ahol a dolog létrejött (született vagy termelték), és mindaddig létezik, amíg az meg nem szűnik. Ennek megjelenítéséhez olyan háromdimenziós ábra szükséges, amelyen két dimenzió a teret, egy pedig az időt ábrázolja.

Az időföldrajz konkrét vizsgálati menetében tulajdonképpen két szint különíthető el. Az elemzés első szintjén az egyéni lét tér-idő koreográfiáját adja meg napi, éves vagy egész életre szóló megfigyelési skálán, az időt és a teret elválaszthatatlannak tekintve. A legfontosabb elemi lépések vagy események az ilyen koreografikus ábrázolásban az építmények vagy a megfigyelés területi egységei körül zajlanak (Hägerstrand ezeket állomásoknak, illetve színtereknek nevezi). Ez történhet úgy, hogy két vagy több egyén találkozik, hogy csoportot vagy cselekvési köteget alkothasson, vagy úgy, hogy egy-egy ilyen csoport feloszlik, egy vagy több egyed térben és időben elmozdul, hogy végül is egy másik cselekvési köteget hozzon létre egy másik állomáson.

E mozgás működési mechanizmusának fő eleme a terv (project), mivel ez tartalmazza az emberi cselekvéslehetőségek célját. Ennélfogva az időföldrajzi elemzéseknek is egyik lényegi elemét képezi.

Láthatóan minden terv megpróbálja elhelyezni valóságos vagy nem megfogható részleteit a környező szabad pályák útvesztőjében és a más tervek által szabadon hagyott vagy versengéssel kivívott nyitott tér-idő rendszerekben. Adott terv leglényegesebb jellemzője az időbeli sorrend lehetne, amely meghatározott intervallumokban jelenik meg, de előfordulhat, hogy az esetleges késések ellenére is elég rugalmas a túléléshez. Az időbeli sorrend nem jelent szükségszerűen periodicitást. Végül is azt lehet mondani, hogy a különböző élettartamú tervek hierarchián belüli és hierarchiák közötti összefonódása képezi az elemzés központi kérdését. Ez meglehetősen hasonlít a számítógépes időmegosztás rendszeréhez. A geográfus persze természetesnek találná, hogy a teljes rendelkezésre álló időt válassza alapváznak az emberi populációt alkotó egyének esetében, amelyre aztán az összes többi tényezőt építi.

A fejlődő tér-idő hálózat egészének vizsgálatakor azonban szembevetünk, hogy az emberi terveket milyen nagymértékben alakítja a jelentős számú kényszerítő tényező, amit tulajdonképpen egyfajta korlátnak is lehet tekinteni. Az emberek oszthatatlanok (egyszerre csak egy helyen lehetnek), térbeli mobilitásuk korlátozott (minden mozgás időt vesz el alternatív cselekvésektől), és életük időtartama is korlátozott. Ha ez igaz az egyénekre, akkor igaz egész populációkra is. Az oszthatatlanság és a mobilitás viszonylagossága végül is meghatározza a párhuzamos halmazok lehetséges és nem

lehetséges kombinációit, de a tervrészletek kombinációit is. Könnyen belátható továbbá, hogy minden lekötött tér-idő blokk az egyének és a tárgyak korlátozott részhalmozának biztosít csak helyet. E korlátok következtében az egymásra épülő tervek gyakorlatilag állandóan változó szerkezetét felfoghatjuk egy soha le nem záruló tömörítési folyamatnak is vagy inkább „költségvetési” jellegű folyamatnak, mivel az emberek valamiféle ellenőrzést próbálnak alkalmazni. Hägerstrand a költségvetés belső logikáját veszi hasonlatul, és a költségvetés-tér elnevezést használja, érzékeltetve azt, hogy a korlátozott egész különböző részeit kell kijelölni az adott célokhoz. A kijelölt terv, hogy adott helyzetben megvalósulhasson, akár tudatos emberi cselekvéssel ellenőrizzük, akár belső biológiai erők mozdítják előre, a költségvetés-tér „kamrái”-ban kell hogy illeszkedjen a hozzáférhetőségen belül. Ez attól függ, hogy mennyi idő alatt tud a terv „szétesés” nélkül elhelyezkedni. Szubjektív szempontból szabad kamra lehetne egy bizonyos tevékenységre rendelkezésre álló idő, objektív (építési) szempontból pedig lehetne például üres tér. Ha egy tevékenység már megkezdődött, vagy ha a tér már lekötődött, ezek a kamrák egy időre bezárulnak. A térben és időben ugyanezt a helyet kereső terveknek várniuk kell sorukra, vagy kereshetnek más helyet.

A tervek költségvetés-térbe illesztésének folyamata az alkalmazott topológia egy eseti formája, amely olyan, mint egy mozaikrejtvény. Fontos feltevés, hogy legyen a terven belül olyan belső kapcsolat, amelyet nem lehet megbontani, és ami a terv „túlélését” segíti elő. Ez két formában is megvalósulhat. Egyrészt a terv (relatív értelemben) gyengébb komponenseinek olyan közeli tér-idő kamrákat kell keresniük, amelyek üresek vagy legalábbis gyengébb a tartalmuk, s így belépésük lehetséges. Másrészt az (szintén relatív értelemben) erősebb komponensek képesek „kényelmesebb” kamrába fúródni, s ilyenkor gyakran terjeszkedni kezdenek a többi terv rovására, amelyek szintén próbálnak fennmaradni és terjeszkedni a teljes költségvetés-térben.

A fentiekből következik, hogy amikor a tervek a költségvetés-térért versenyeznek, sokféle „baleset” érheti őket. Feltartják egymást, eltorzulnak, vagy teljesen megsemmisülnek, még mielőtt a teljes program befejeződik. Mindez az emberek térbeli mozgásaiban – gyakran váratlan – módosításokat idéznek elő.

Carlstein, a lundi iskola egyik tagja úgy véli, a tervek azáltal, hogy az emberi tevékenységet bizonyos irányokba terelik, úgy működnek, mint pályairányító (allokatív) mechanizmusok. A terv végrehajtása során minden egyén egy pályán halad térben és időben, de a pálya irányát számos

kényszerítő tényező befolyásolja. Ezek a korlátok valóban léteznek, és csökkentik az egyén szabadságát az állomásról állomásra haladásban, a tevékenységi halmazok megválasztásában. Elkülöníthető néhány olyan főbb kényszerítő tényezőcsoport, amely döntő az eseményfolyamatban, más szóval az egyén napi létének koreográfiáját irányítja.

Az a tény, hogy az emberek oszthatatlanok, vagyis, hogy egy ember egyidejűleg nem lehet két vagy több helyen, képességi kényszerítő tényezőt teremt. Ez arra is utal, hogy az egyén milyen mértékben képes uralni saját képességeit. Amikor egy ember helyet változtat, újabb képességi kényszer jelenik meg, nevezetesen az, hogy az illető egy meghatározott sebességgel mozoghat. Ennek egyszerű következménye, hogy csak korlátozott számú olyan hely van, amelyet egy ember életében valamilyen rövidebb időegység alatt meglátogathat. Mivel mindenki térhez kötött, és mozgásában meghatározott úton halad, ez az úthoz kötöttség is egyfajta kényszert, az ún. kapcsolódási kényszert alakítja ki a személyek között. Tehát ha valaki másokkal kölcsönhatásba kíván kerülni (pl. termelési, fogyasztási vagy más cselekvési célból), útjai azokéival összekapcsolódnak, kötegeket alkot. Ez viszont azt jelenti, hogy útját nem tudja ugyanazon időben egy másik csoport kötegeihez kapcsolni. Tehát bármely adott időtartam során egy egyed csak korlátozott számú kötegben vehet részt. Az a körülmény, hogy minden térnek korlátozott a befogadóképessége, ún. irányító kényszert állít. Ez tartalmazza azokat az általános szabályokat, gazdasági korlátokat, hatalmi viszonyokat is, amelyek meghatározzák, hogy kinek van és kinek nincs joga egy bizonyos területen egy bizonyos időben bizonyos dolgokat megtenni. Tehát az irányító korlát a különböző tér-idő tartományok elérhetőségének bizonyos feltételeit is kijelöli. Érdekes, hogy Carlstein kiveszi az irányító-kényszerítő tényezőcsoportból a hatalom gyakorlását és a különböző ellenőrzési formákat. Nézete szerint ezek önálló korlátcsoportot alkotnak, amit szerinte szabályozó kényszernek célszerű elnevezni.

A kényszerítő tényezők, amelyeket le kell győzni ahhoz, hogy létrejöjjön minden egyes cselekvési köteg, összhangban vannak azokkal a szükséges (de nem elegendő) feltételekkel, amelyeknek teljesülniük kell, hogy valóban létrejöjjön az a cselekvési köteg. Ebből az következik Hägerstrand szerint, hogy az időföldrajz képes meghatározni a szükséges (de nem elegendő) feltételeket lényegében mindenfajta kölcsönhatás számára, amelyekben emberek vesznek részt.

Az időföldrajz – művelői hitvallása szerint – rendelkezik azzal a tulajdonsággal, hogy képes az egyént és társadalmat (vagy legalábbis annak nagy szeleteit) egységes egészként kezelni. Így az elemzés második szintjén a tár-

sadalom fizikai létét bármely körülírt területen úgy tudja figyelembe venni, hogy megfigyeli és elemzi a szüntelen kapcsolódási folyamatokat, amelyek az adott terület „populációs” és „cselekvési rendszerei” között lezajlanak.

Az időföldrajzi koncepció minden lényeges pontja igyekszik tehát olyan gondolkodásmódot kialakítani, amely segít abban, hogy a geográfusok a térre, az időre és az emberre egy összefüggésrendszerben koncentráljanak. Ezzel együtt észre kell azonban venni, hogy Hägerstrand szándéka tulajdonképpen nem más, mint elfogadtatni azt, hogy nem azt fontos megértenünk, amit az emberek valóban cselekszenek, hanem azt, amit lehetőségük van (szabadságukban áll) megtenni. Ezért van szükség olyan kutatási eszközökre, amelyekkel kinyomozhatjuk azokat az akadályokat, amelyek miatt bizonyos típusú események nem jönnek létre. Lényegében ezzel magyarázható, hogy az időföldrajz megkülönböztetett figyelmet fordít azokra a különböző típusú (korábban említett) korlátokra és végességekre, amelyek alakítják az egyéni cselekvések választási lehetőségeit.

Ezen az alapon véli szükségesnek Hägerstrand, hogy az emberi cselekvések és tapasztalások megközelítése inkább kontextuális, mint kompozíciós legyen. A kompozíciós megközelítése ugyanis tipikusan azt kérdezi, hogy az adott jelenségsorok hogyan oszlanak meg az alkotórészek hierarchiájában, s ezután állapítja meg, hogy ezek a részek miként kapcsolódnak össze. Hägerstrandnak az a véleménye, hogy a kompozíciós szemlélet lényegében a formán és a szerkezeten alapul. A kontextuális megközelítése viszont azt kérdezi, hogy miféle helyzetben találja magát egy érintett tárgy vagy egyén (vagy megfigyelési egység), és milyen kapcsolatok léteznek a tárgy vagy egyén és a különböző szituációk közötti viselkedésben. Hägerstrand ennél is tovább tekint, és azt hangsúlyozza, hogy a jelenségek viselkedése a fontos – függetlenül attól, hogy hol is van a tudománybeli hovatartozásuk. Ennélfogva a kontextuális szintézis alapvetően a szerkezeten és a folyamaton alapul.

Hägerstrand úgy véli, hogy ezt az egységes gondolati tartalmú megközelítést nem csupán bizonyos sajátos eseménysorokra lehet kiterjeszteni, hanem az eseménysorok általános típusaira is. Így az időföldrajz képes lehet feltárni olyan szerkezeti mintákat és folyamateredményeket, amelyeket a jelenleg megfogalmazott tudományos törvényekből aligha lehet. Az időföldrajz eme feltáróképesége azért lehetséges, mert a való világ jelenségeinek lokális kapcsolódásaira, valamint a lokálisan kapcsolt jelenségek térben különálló szerkezeti elemeinek kapcsolataira összpontosít. Más szavakkal: Hägerstrand azt állítja, hogy a jelenleg létező általános tudományos elvek egyszerűen nem képesek hozzáférni a folyamatok bizonyos eredményei-

hez, mert tagadják az egyének cselekvését és tapasztalását kifejező folyamatok egymással érintkező természetét, és mert nem ismerik fel, hogy minden ilyen folyamat töretlen tér-idő folytonosságban jelenik meg.

Végül minthogy sem a népesség, sem a felhasználandó erőforrások nem egy helyen vannak koncentrálni (térben és időben töredékesek), a társadalom különböző akcióegységei (egyedek, csoportok, szervezetek) ezért olyan környezetben helyezkednek el, amelyben az erőforrások csak bizonyos tér-idő helyzetekben hozzáférhetők. Ezért a humánökológia problémáinak feltárásához olyan elemző módszer szükséges, amely jól tud bánni az erőforrások elhelyezkedésével és felhasználásával a tér-idő mátrixban. Az időföldrajz létrehozói úgy vélik, hogy modelljük ilyen eszköz. Alkalmazásával megközelíthetők az emberi populációk társadalmi és természeti környezeti erőforrás-felhasználásának lényegi vonásai.

Az időföldrajz kezdetben egyszerűnek tűnő, grafikai megjelenítésében igazán lenyűgöző, de teljességében valójában bonyolult teória. Az értékelésére, alkalmazására vállalkozót gyakran zavarba ejti, elbizonytalanítja. Az kétségtelen, hogy az erőforrások felhasználásának kevés elmélete fordított ilyen egyértelmű figyelmet arra, hogy az emberek térben és időben léteznek, és tevékenységük mozgékonyága közvetlen kapcsolatban van ezekkel a dimenziókkal. De az is könnyen észrevehető, hogy az időföldrajz kezdeti, jól követhető felépítése végül is erősen eltolódott egy általános társadalomelmélet felé, melynek egyes részletei mind nevezéktanilag, mind okfejtésében meglehetősen körülményesek. Lehetséges, hogy a nehezen érthetőség abból adódik, hogy az elmélet sok, alapvetőnek tűnő publikációja csak svéd nyelven jelent meg, a koncepció jelentőségéhez mérten kisszámú az angol nyelvű fordítás. Lehetséges, az okoz gondot, hogy fogalmi formailag (néhol tartalmilag is) nem tartoznak a földrajz hagyományos fogalomrendszerébe. Mással is bizonyára megesett az időföldrajz tanulmányozása közben, hogy gondolatmenete tétova lett, nem tudta pontosan, vajon miről olvas: a földrajz társadalomelméleti dimenzióiról vagy a társadalomelmélet néhány földrajzi aspektusáról?

Az időföldrajz bemutatását a hazai geográfia számára munkásságom fontos részének tekintem. Végül is az ezt követő települési vizsgálataimnak is központi eleme lett. Feltételeztem ugyanis, hogy a település olyan térbeli képződmény, amely egy adott időpontban (időszakaszban) különböző mértékben aktív és passzív terek rendszeréből áll. Ezek a terek alapvetően a lakosság tevékenysége révén kapják funkcionális tartalmukat, miközben a lakosság valamilyen irányú és intenzitású térbeli mozgást végez, térpályákat alakít ki a településen belül és a települések között.

A térpályák irány- és mennyiségi tulajdonságai alapján különbséget tethetünk a térpálya általános fogalmán belül egyéni térpálya és lakossági áramlási irány között. Megfigyelhető ugyanis, hogy az egyének térpályáinak irányai – gyakran eltérő tartalommal is – azonosnak mutatkoznak, ezáltal kifejezik a lakosság nagyobb csoportjai térbeli mozgásának fő irányait. Ez egy célszerű időszerkezetben vizsgálva remekül meg is jeleníthető.

Elsősorban a településen belüli térproblematika érdekelt, mert reméltem, hogy ezáltal közel jutok a *településen belüli területi fejlődés* megértéséhez. Az ötlet Lackó László területi fejlődéssel foglalkozó munkái alapján született.

Felfogásom szerint a településen belüli területi fejlődés olyan térbeli változási folyamat, amely az adott tér funkciójának állapotában jelent változást vagy úgy, hogy a már meglévő funkció működőképessége módosul, vagy oly módon, hogy funkcióváltozás következik be. Könnyen belátható ebből, hogy annak a térnek a mérete, amelyben értelmezhető a területi fejlődés, igen különböző lehet, és nem feltétlenül azonos a hagyományos települési részekkel vagy a településrendezési téregységekkel. Úgy tűnik, hogy a településen belüli területi fejlődés „életfolyamata” egyfajta térbeli kiterjedés és zsugorodás, illetve ennek többszöri megismétlődéseként érzékelhető térbeli pulzálás. A település egészét tekintve pedig egy nagyobb időtávot tekintve megfigyelhető olyan térbeli ciklikusság, amelyben a fejlődés (és ellentétei) egy adott tér visszatérő állapotaiként jelennek meg. Nyilvánvaló, hogy ezek a folyamatok számos ponton kapcsolódnak a település sorskérdéseihöz, illetve a *tér, a gazdaság és az építészet* kapcsolatrendszeréhez.

A városon belüli területfejlődési folyamat erőteljes hatást fejt ki a városképre, a város image-ére. Vagyis arra a megjelenésre, amely valójában kifejezi a város életképességének külsőségeit, meghatározza a látogatók első benyomásait, látványélményét és természetesen jelentős hatással van a városlakóknak a településükkel kapcsolatos érzelmeire is.

A városi látképek, a városi formák és a jellegzetességek alakulásában alapvetően mégis a legújabb kori iparfejlődés hatása játszott meghatározó szerepet. Az 1985–95 közötti években az ipari átalakulás lényegét a koncentráció és a centralizáció képezte, aminek eredménye kisszámú, de nagyon nagy cég létrejötte volt. A formailag önálló kisebb cégek is a nagyok érdekeltségi körébe kerültek, és a kapcsolatok sok új vonással teli rendszerét építették fel. Azt lehet mondani, hogy általában növekedett a cégek mérete. Ennek a folyamatnak a városi látképre kiható következménye abban nyilvánult meg, hogy a nagyobb cégek képesek voltak szélesebb skálájú fejlesztésekre, nagyobb építkezésekre, ami azt eredményezte, hogy egyre-másra számos új megastuktúra emelkedett ki, különösen a világvárosok

városközpontjához közeli, de jól körülhatárolt területen. A fejlődés ezeken a területeken mindinkább összekapcsolódik a nemzetközi gazdasággal, a megastruktúrákat pedig főként multinacionális vállalatok alakították ki. A megvalósult tervek mértéke és megdöbbentő építészeti stílusa demonstratív erejű, kifejezi a nagy befektetők hatalmát és kényét-kedvét, amellyel alakítani képesek a városi látképet. A városi világrang egyik mértékegysége lett a városba települt nagy multinacionális vállalatok központjának száma.

De ugyanebben az időszakban voltak a gazdaságnak olyan ágazatai is, amelyek flexibilisebb gazdaságszervezeti és termelés technológiai megoldásokat tudtak találni és azt szervezesebben beépítve megjeleníteni a környezetben. Ebben az esetben a hangsúly az egyediségen és a termék elkülönülésének kifejezésén van, amiből differenciáltabb termelési, szállítási, kiskereskedelmi, szabadidős és lakókörnyezeti látkép következik, de az mentes az éles látványkontrasztoktól.

A vázolt két folyamatban igen sajátosan teremtetett szerepet magának az építészetnek. Az a szakma, amely a városi látkép kialakításában természetesen nélkülözhetetlen, de amely egyre inkább elválik azoktól a társadalmi ideáloktól, amelyek korábbi fejlődését vezették.

Az építészet elvesztette társadalmi vízióit, összekapcsolódott a nagy befektető intézményekkel és a fejlesztőkkel – megérteni és elfogadni igyekezőn kíváncsiak. Az építészeti felfogás változása a városi látkép alakulására azzal a következménnyel járt, hogy a városi látképet „agyafúrt” töredékek szabdalják vagy színesítik (kinek mi tetszik!), amelyek „látványosak”, „image-képesnek” vagy éppen a „színpadias”-nak minősíthetők, mindemellett azonban élesen elválnak a városi látkép nagy összefüggéseitől.

Mégis a városi látkép „szabályozásának” elsődleges eszköze az a tervezési rendszer, amelynek kivitelezésében ez az építészet vesz részt. Új elem azonban ebben a mechanizmusban, hogy – főként a ’80-as évek közepe óta – a rendszer integrált részévé vált a tér image-ének jelentősége. Tehát nemcsak a város egésze vagy egy-egy építmény térszükséglete fontos, hanem a város fizikai területe nagyobb egységeinek hasznosításával kapcsolatos felfogás, elképzelés és megvalósítás is. Ez a felismerés (is) feltehetően a kényszer szüleménye, hiszen különösen a nagyvárosokban érzékelhető a hely szűkössége miatt a fejlődés térbeli korlátja. Ezért a városon belüli (szabad vagy szabadabb váló) tér értéke, ezzel együtt szerepe megnőtt, elsődleges piaci kategóriává erősödött, és lényegi részévé vált a városi regenerációs programoknak. Azt lehet mondani, hogy a városon belüli tér egyfajta „előléptetésének” időszakát éljük.

A városon belüli tér ebben a felfogásban alkalmas arra, hogy marketing-tevékenység tárgya legyen. Vagyis több, mint egyszerű eladható „áru”, in-

kább olyan vagy, ami része a helyi értékrendnek, érzelmvilágnak és kultúrának, része a tervezésnek, és része az afféle tájékoztatásnak, amely a sorsát, felhasználásának orientációját hivatott befolyásolni.

A város életképessége, látképe és image-e szempontjából azonban elsőrendű feladat a hanyatló (depressziós) jegyeket mutató terek kezelése is. A beavatkozást revitalizációnak nevezzük.

Az újraélesztés új funkció telepítésével történik úgy, hogy a régi funkció image-e is valami módon tovább éljen. Számos megoldási kísérlet található, de talán a leginkább mintaértékű a londoni volt kikötőtér, a Docklands újraélesztése. Lényegében itt egy megszűnt világkereskedelmi központ terét élesztették újra azzal, hogy felépült egy új üzleti és telekommunikációs központ lakásokkal és modern közlekedési infrastruktúrával. Érzékelhetően formálódik a 21. sz. első évtizedének egyik világgözpontja.

Említettem, hogy a térpályák másik csoportja elhagyja a településeket, és más településhez vagy a települések közötti térbe tart.

A települést elhagyó térpályákat az egyének által létrehozott térbeliség feltárására használtam (munkahely, rokon kapcsolatok, városkörnyék, elköltözési szándék), ez a szemlélet segített új alpra helyezni a mikroregionális kutatásaimat – megerősítve ezzel Krajkó Gyula mikrokörzeti kutatásait. De ez a szemlélet segített Szeged új regionális és nemzetközi szerepkörének feltárásában és a várospolitika szükségszerű változásának felismertetésében.

Talán nem mindenki ért egyet, de én úgy látom, hogy egy Szeged nagyságú európai középváros sorsát többnyire az dönti el, hogy mennyire képes kapcsolódni a nemzetközi termelési és fogyasztási rendszerekhez. A városok között új hierarchia alakul ki, amelyeknek élén a külföldön általában pénzügyi metropoliszoknak nevezett pénzügyi központok állnak. Ezek a városok az integráció legmagasabb fokát és a város mint rendszer legnagyobb koncentrációját valósítják meg. A többi város aszerint helyezkedik el ebben a hierarchiában, ahogyan részt vesz a termelés és fogyasztás nemzetközi rendszerében. Az a tapasztalat, hogy azok a pozíciók, amelyek az egyes városoknak a gazdasági átszervezése, funkcionális bővülése vagy azok nemzetközivé válása során létrejönnek, meghatározók a jövőt illetően. Ez a körülmény jelentősen érinti a *várospolitikai ars poetica* lényegét is, hiszen a várospolitika hagyományos értelmezésében döntően a helyi fejlődés és újraelosztás szabályozását tartalmazza. Vagyis egy „belső” politikáról van szó, a szűkebb és tágabb környezet legfeljebb a városban megtermelt áruk és szolgáltatások szempontjából fontos. Tehát a városon kívüli térségek felé irányuló politikát úgy szemléli, mint a helyi alapok egyfajta pótlólagos erőforrását (pl.: munkaerő, fogyasztás stb.). Az új szemléletű várospolitika vi-

szont arra az alaptényezőre épül, hogy a globális rendszerektől való függés következtében előtérbe kerülnek a külső kapcsolatok szempontjai, alapvetően azért, mert az új funkcionális hálózatok különféle rendszerei adják az új viszonyítási alapot. Ebben az individuális kapcsolatok is jelen vannak.

Az utóbbi években az emberi tevékenység térbeli kiterjedésének tágabb megjelenési formái foglalkoztatnak. Így jutottam a kibertér társadalomföldrajzi megközelítéséig.

A kibertér (*cyberspace*) a görög *kyber* ('hajózni, navigálni') szóból ered, és valójában hajózásra alkalmas teret jelent. A kibertér Gibson találmánya, aki a *Neuromancer* (1984) című regényében így nevezi a hálózatra kapcsolt számítógép-terminálokról közvetlenül elérhető digitális, navigálható teret. A kibertér Gibson felfogásában egy olyan mátrix, amely színes, elektronikus, karteziánus adattájkép (*dataspace*), ahol vagy inkább amelyben az egyének és a cégek interaktív kapcsolatba lépnek az információval, sőt kereskednek vele.

A *Neuromancer* megjelenése óta a kifejezést a legkülönbözőbb csoportok használják saját céljaikhoz igazított jelentéstartalommal, ami arra enged következtetni, hogy gyors ütemben formálódnak a számítógépes kommunikáció és a virtuális valóság fajtái. A földrajzi értelmezéshez azonban Gibson eredeti elképzelése használható leginkább, vagyis a kibertér az információs és kommunikációs technikák világában megnyilvánuló térfogalom, és nem magának a technológiának a neve.

A kibertér általában ott jelentkezik a maga térkínálatával, ahol valamilyen igényt elégít(het) ki, vagyis a kibertér tértípusai és alakzatai teljes egészében társadalmi eredetűek, bár ma még gyakran nincsenek megjelenítve. De egyre több informatikus tartja fontosnak, hogy láthatóvá tegye ezeket a téralakzatokat, éppen azért, hogy segítse jobban megérteni azokat.

A kibertér térgeometriáinak meghatározása komplikált feladat. Egyrészt azért, mert a kibertér sok különböző tartományból áll, és mindegyiknek megvan a saját formája és szerkezete, másrészt azért, mert ezek a térgeometriák és térformák mesterséges eredetűek. Jól írja le ezt a körülményt Memarzia (1997) A kibertérben nincsenek fizikai akadályok, korlátok, hogy az ábrázolt virtuális térre dinamikát vagy térbeli és időbeli előnyös tulajdonságokat kényszerítsenek rá. A kibertérben nem létezik nehézségi erő vagy súrlódás, csak ha előzőleg megtervezték és meg is csinálták. [...] A kibertér nem korlátozódik három dimenzióra, mivel bármely kétdimenziós síkból vagy akár egy pontból is kibontakozhat egy újabb, sokdimenziós térbeli környezet. [...] A virtuális környezetben arra sincsenek szabályok, hogy a különböző nagyságrendek (méretcsoportok) egymáshoz való

aránya nem változhat. Sőt a környezetnek a használóhoz viszonyított arányait is tetszés szerint változtatni lehet... A kibertér lehet nem folyamatos, sokdimenziós és önmagába visszatérő. [...] Általában a kibertérben a valóságos tér minden alapelvét meg lehet sérteni, és tulajdonságait és korlátait csak a kifejezetten erre a digitális térre érvényes részletes előírások és szabályozások szabják meg.

A kibertér „a gondolatvilágunkban létező közös földrajz” (common mental geography), olyan közeg, amelyben a mitikus és képzeletbeli terek láthatóvá válnak, az euklideszi geometria és a karteziánus térképezés uralma alól felszabadult képzeletvilág elvont terei, olyan terek, ahol a topológia és geometria alapigazságait, amelyekről eddig kötelező érvénnyel hitték, hogy a természet szerves részei [...] és a fizika sok törvényét is meg lehet szegni vagy újra kitalálni (Benedickt, 1991).

Castells (1996) azt is felveti, hogy a térhez és időhöz hasonlóan a földrajzi távolság is szétfoszlik az áramlások (folyamatok) terében úgy, hogy a kibertér hely nélküli (placeless) tér lesz. A mozgások a kibertérben pillanatnyiakként, nem kerülnek semmibe, a jelenlét lehet többszörös (a jelen levő szereplők megtöbbszörözhetik magukat), és a mi fogalmaink szerint a távolságnak nincs értelme. A kibertérben nincsenek fizikai értelemben vett helyek, csak egyes digitális nyomok, amelyek mind egyenlő távolságra vannak egymástól, és egyformán elérhetők.

Bár a kiberterek képesek arra, hogy bármilyen kívánt geometriát magukra öltsenek, mégis sok kibertér, aminek pedig nincs sem földrajzi hivatkozási alapja (eredetije a földrajz világában), sem kifejezett térjellege, valójában hagyományos, bevett földrajzi fogalmakat alkalmaz, például a közelség fogalmát, hogy a navigálhatóságát és a használhatóságát tökéletesebbé tegye. Ezekben az esetekben a földrajzi és topológiai fogalmakat térmegjelenítésre használják, hogy segítsenek bonyolult viszonyokat bemutatni, vagy olyan új, korábban nem létező viszonyokat kiépíteni, amelyek új távlatokat nyithatnak az elemzés számára.

A kibertér térgeometriái közül némelyik kifejezetten térbeli, és közvetlen földrajzi mintái (hivatkozási alapjai) vannak, mások mintáikat ugyan a való világából veszik, de kifejezetten térbeli formájuk és a térre jellemző tulajdonságaik nincsenek (névsorok, weboldalak), és vannak olyanok is, amelyeknek nincs a földrajz világából vett mintájuk, térformáik, és a térre jellemző tulajdonságaik sincsenek (ilyenek a számítógépes adatállományok allokációs táblázatai). De bármelyik esetet vesszük, akármilyen geometria fedezhető fel bennük, azt mesterséges úton állították elő, és csak megjelentet (kivetített) térkonstrukció formájában léteznek.

A kibertér térképi ábrázolására tett kísérletek valójában négy csoportra oszthatók. Az egyik csoport az infrastruktúra helyének és térbeli terjedésének ábrázolását jeleníti meg. A másik csoport az internet áramlási irányainak térképi megjelenítését végzi el. A harmadik csoport a virtuális világ képi (fényképi, illetve grafikai) ábrázolására tesz kísérletet. A negyedik csoportba a kibertér koncepcionális térképezése tartozik.

Befejezésül szeretnék a kibertér néhány gyakorlati összefüggéséről vagy inkább következményéről beszélni.

1. Sokan osztják azt a véleményt, hogy a kibertér nem is az információ szállítására, feldolgozására van a legnagyobb hatással, hanem sokkal inkább a társadalmi viszonyok, kapcsolatok alakulására, mivel a kibertér képes befolyással lenni az éntudatra és a közösségre. Stone (1991) szerint a kibertér olyan térkínálatot nyújt, ahol az ember testetlenné válhat azzal, hogy az vagy olyan kölcsönhatások terébe lép, amelyek függetlenek a testtől és a testtel kapcsolatos olyan meghatározottságoktól, mint például a nem, a fajta.

Poster (1995) utal arra, hogy a kibertér kifejezetten kedvez az egyén „labilis énné” válásának, kedvez olyan egyéniséggé alakulásának, aki rabjává válik annak a folyamatnak, amelyben sokféle személyiséget alakíthat ki magának, hiszen a kibertérben a személyazonosságot a szavak és a tettek határozzák meg, nem pedig a test és a test térben elfoglalt helye. Wilbur (1977) meghatározónak tartja az élményt, amely lehetővé teszi az emberek számára, hogy kimozdulnak tér- és időbeli helyükről, lehetővé teszi számukra, hogy személyiségük olyan oldalaival folytassanak kísérleteket, amelyeket egyébként a valóságos földrajzi térben eltitkolnak. Ez a lehetőség azonban súlyos következménnyel is járhat. Ez a kibertérben bolyongó számítógépes személyiség ugyanis nagyon erős tud lenni, annyira erős, hogy ha megfosztják attól a lehetőségtől, hogy a belépésre jogosító számítógépes azonosítóján (számítógépes becenevén) bejelentkezzen a hálózatba, akkor frusztrált és zavart lesz.

Eddig még csak néhány tanulmány vizsgálta meg empirikus alapon, hogy milyen a számítógépes éntudat, és ezek is szinte mind a nemi szerepekkel való kísérletezésről szóltak, és néhány kivételtől eltekintve csak anekdotákat meséltek el. A legtöbb ilyen tanulmány nem vesz tudomást sem a térbeliségnek a személyiségépítésben játszott szerepéről, sem a számítógépes és a hálózaton kívül folyó élet közötti kapcsolatokról.

Sok oka lehet annak, ha valaki számítógépes úton keres interaktív társadalmi kapcsolatokat, beleértve azt is, ha valaki így akar ismertté válni vagy társadalmi sikereket elérni a számítógépes és a mindennapi világban is.

Vannak, akik kétségesnek tartják, hogy a kibertér jelentősebb mértékben képes lenne teret adni az értelmes társadalmi kapcsolatok kialakítása számára. A kibertérben a személyazonossággal folytatott kísérleteket azonban nem lenne szabad komolytalannak nyilvánítani. Bár egyes számítógéphasználók esetleg szeretnék szétválasztani két, egymástól teljesen elkülönülő területre a kibertert és a földrajzi teret, szükségszerűen előfordulnak átfedések, mivel a két tér együtt alkot egy valóságot, az egyetlen valóságot, az emberi tapasztalatok valóságát.

Ez az interaktív számítógépes társadalmi kapcsolatok segítségével folytatott játék az egyén személyiségével azt jelenti, hogy a kibertér használói olyan új közösségeket és új társadalmi struktúrákat alakítanak ki, amelyek nem arra épülnek, hogy milyen a résztvevők külső megjelenése, vagy hogy hol élnek, hanem arra, hogy mit gondolnak, mondanak, hisznek, és mi érdekli őket. A kibertér megjelenésének egyik legfontosabb eredménye az olyan új közösségek kialakulása, amelyek mentesek a tér korlátaival, és a kölcsönhatások új fajtáira és a társadalmi kapcsolatok új formáira épülnek.

Rheingold (1993) úgy határozza meg a virtuális közösségeket, mint „olyan társadalmi csoportosulásokat, amelyek akkor alakulnak ki a hálón, ha elég ember folytat elég hosszú ideig tartó nyilvános vitát egymással, és elég emberi érzést visz bele ebbe a tevékenységbe ahhoz, hogy személyes kapcsolatok hálózatát alakítsák ki egymással a kibertérben”. Ezek a közösségek nem a földrajzi közelségre, az egymásmellettségre épülnek, hanem az egymással folytatott kommunikációra. Vagyis a kibertér lehetővé teszi az egyének számára, hogy megkerüljék az anyagi világban gátló tényezőnek érzett földrajzi korlátokat. A kibertér megengedi, hogy az emberek maguk alakítsák ki saját közösségeiket, mert alkalmat ad nekik arra, hogy megválasszák, kivel lépjenek kapcsolatba. Akárcsak a földrajzi közösségeknek, ezeknek a számítógépes közösségeknek is megvannak a saját viselkedési normáik, saját jellegük, amely megkülönbözteti őket másoktól. Vannak közös értékeik és kötődéseik.

A kibertéri társadalmi kapcsolatoknak valójában a térbeliség ad keretet. A számítógépes kapcsolatok leírása földrajzi metaforákkal történik. Vagyis a kibertér nagymértékben a fizikai tér, hely fogalomkészletéből épül, és ezeknek a metaforáknak a felhasználása az interaktív számítógépes helyek (siteok) meghatározásánál számítógépes úton közvetlenül elérhető térbeliséget hoz létre. Ezért helytálló Taylor (1997) érvelése: „a virtuális világban lenni lényegében földrajzi élményt jelent, mivel a virtuális világról szerzett tapasztalatainkat alapvetően úgy éljük át, mint térbeli élményeket”.

A geográfusok csak újabban kezdenek komolyabban figyelni a kibertér társadalomra gyakorolt hatásaira. Abban általában egyetértés van, hogy az információs és kommunikációs technikák és a kibertér nem hagyja érintetlenül a társadalom folyamatait, térszerkezeteit, sőt, intézményeit sem. De kevésbé kutatott az, hogy milyen társadalmi, kulturális, politikai fejlemények következnek a kibertér megjelenéséből.

A kibertér nemcsak előnyös hatásokat fejt ki a társadalomra. Potenciálisan gyengítheti a földrajzi közösségeket azzal, hogy olyan központot kínál, amely a földrajzi közelség helyett a közös érdeklődésen alapul. Attól lehet tartani, hogy ahogy az emberek visszahúzódnak a kibertérbe, a földrajzi tér tovább aprózódik, és darabjaira fog széthullani, és így a társadalom egyre antiszociálisabbá válhat. Miközben az ember térbeli mozgása új dimenziót kap, hiszen a kibertérben egyszerre több helyen érezheti magát is. Gondoljuk meg, mekkora változás ez időföldrajz egyik alaptételéhez viszonyítva (az ember oszthatatlan, egyszerre csak egy helyen lehet jelen)!

A kiberterről általában az a vélemény, hogy az egész világra kiterjedő, globalizáló közeg, bárholnan el lehet érni, ha rendelkezésre áll a technikai apparátus és annak működtetéséhez szükséges pénz. Ez azt is jelenti, hogy fenntartással kell kezelni azt a népszerűsítő állítást, hogy a kibertér az egyenlőség színtere, oda mindenkinek szabad bejárása van. Az adatok egyértelműen bizonyítják, hogy az internetes hozzáférés nagy területi és társadalmi egyenlőtlenségeket mutat. A kibertér használatával együtt járó társadalmi, politikai és gazdasági előnyök a hagyományos térbeli és társadalmi megoszlások mentén helyezkednek el. Ebből többen arra következtetnek, hogy a kibertér újra fogja termelni, sőt meg fogja erősíteni az egyes országokon, térségeken belül kialakuló egyenlőtlenségeket, a fejlett és a fejletlen világ közötti különbségeket, és új egyenlőtlenségeket fog teremteni, ami fokozhatja a társadalmi megosztottságot.

2. A kibertér beláthatatlan hatással van a hatalom térszerkezetére és a politikai struktúrákra. A hatalom gyakorlásának és ellenőrzésének egyik legfontosabb közege a tér. A tér megszervezése, a területi határok kijelölése, a rend fenntartása a térben a hatalom bonyolult térgeometriájának a kialakulásához vezetnek. A tapasztalat arra utal, hogy a kibertér szétrombolja a hagyományos hatalmi geometriák működés-módszertani alapjait, és a befolyásolás gyakorlásának új technológiáját kínálja. Az információs és kommunikációs technika, a kibertér hatással van a politikai struktúrákra, és átalakítja a politikai kampánymódszereket, a lobbizás stratégiáját, és megváltoztatja a szavazatok térbeli megoszlásának korábbi sémáit. Ebben az

esetben a kibertér minőségileg új politikai esélyeket teremt, mert új helyeket kínál a beszéd számára.

Többen feltételezik, hogy konfliktus lesz az eljövendő internetes társadalom és a modernista demokrácia intézményei között, abból a körülményből következően, hogy míg a modern politika földrajzi egységeken és közösségeken alapul, a kibertérben a hely elveszti értelmét, a személyazonosságok cseppfolyósak lesznek, és a valóság is többféle lehet.

Ezzel ellentétben az internet gyakran (a teljesen nyitott hálózatok, sok kereskedelmi webhely) nem száll szembe a konvenciókkal, hanem inkább a meglévő struktúrák erősítését és újratermelését segíti. Sok országban a helyi önkormányzatok egyre inkább a nyitott hálózatok segítségével alkalmazzák a lakosság bevonásán alapuló demokráciát. A résztvevők vagy saját számítógépük segítségével tudnak belépni a hálózatba, vagy a város stratégiai pontjain, nyilvános helyeken (például közkönyvtárakban) elhelyezett számítógépeken. Ebben az összefüggésben az internet erősíti a polgári közéleti dimenzióját, mert szabad hozzáférést biztosít a hálózathoz, és nyilvános helyet ad a közéleti vita és közös cselekvés számára.

3. Akibertér nagy hatással van a gazdaságra is. Abban a nagy szerkezetátalakítási folyamatban, amely a '70-es évek óta a világ gazdaságát jellemzi, döntő fontosságú elem az információs és kommunikációs technikák megjelenése. Ezeket a technikákat egy új társadalmi-műszaki-gazdasági szervezési eljárás alapjának lehet tekinteni, olyannak, amely megkönnyíti a termelés nemzetközivé válását, a világhálózatok kiépülését, a tőkepiacok nemzetközivé válását, a nemzetközi együttműködés erősödését.

A világméretű átszervezést lehetővé tevő stratégia az irodagépésítés és az ún. *hátsó irodák* (back-offices) létrehozása volt. Az adminisztratív kézi munkát számítógépes műveletek váltották fel, és ezeket azokban az országokban, régiókban végeztetik, ahol alacsonyabbak a működési költségek (munkabér, irodák bérleti díja stb.). A dokumentumokat, aktákat körbeutazzatják a világon, kihasználva a világméretű, 24 órás munkaidőt. Egyes, főként szolgáltató ágazatok (fogyasztószolgálati központok, telefontársaságok), illetve a nagy távolságú tranzakciót lebonyolító vállalatok (bankok, biztosítók, a repülőjegy-foglalás) gyorsan felfedezték a hátsó irodákban rejlő haszon lehetőségét. Írország például számos ilyen irodának ad otthont európai és amerikai cégek számára. A kisebb hozzáértést igénylő hivatalnoki és adatbeviteli munkát, amely nagy mennyiségű dokumentáció feldolgozásával és digitalizációjával jár, az anyaországtól távoli helyekre adják ki albérlésbe (Délkelet-Ázsiába, az indiai szubkontinensre vagy a karib-tenge-

ri országokba). A brit légitársaság, a British Airways könyvelését Indiában, az amerikai légitársaság, az American Airlinesét Barbadosban dolgozzák fel.

Valójában a távmunkához kapcsolódó elképzelés az ún. *teleházak* létesítése is. Ezeket úgy reklámozzák mint közösségi vállalkozásokat, amelyeknek az a céljuk, hogy bekapcsoljanak (gyakran elszigetelt) közösségeket az „információs szupersztrádára”, hogy információs-technikai készségekre képező központot állítsanak el bennük, és megfelelő helyet és lehetőséget teremtsenek a távdolgozás számára. A teleházak népszerűsége egyre nő, különösen az olyan távoli, vidéki helyeken, ahol nagy a munkanélküliség, és ahol az ilyen távközlési központokat a helyi gazdaság fellendítése potenciális módjának is tekintik.

A teleházak városi megfelelője, főként a kis- és középvállalatok számára, a *teleport*, amely olyan csúcstechnikát használó irodai géppark, amely fejlett távközlési kapcsolatokat kínál műhold és üvegszálak technika közvetítésével. A felszerelés centralizálása azt jelenti, hogy a teleportok jelentős nagyságú megtakarítást kínálnak a kisebb használóknak. A teleportokat az információs kor új „kikötői raktárai”-nak tartják, amelyeknek hasonló a szerepük, mint amelyet a kikötők játszottak a tengeri hajózás korában.

4. Végül a kibertér talál legnagyobb érdeklődést kiváltó hatásáról, a *soft city*ről szeretnék szólni. Mitchell már 1995-ben felvetette, hogy egy olyan világban, ahol mindenütt jelen van a számítógépes tevékenység, a nagyszámú „bit” üzlet, állandó kihívás éri a város fogalmát. Aligha tagadható, hogy a számítógépes hálózatok hovatovább olyan fontosak lesznek a városi élet, a város működése számára, mint az utcahálózat. Egyre inkább olyan értékke válik a memóriakapacitás és a képernyőtér, mint a telek és az ingatlan. A gazdasági, társadalmi, politikai és kulturális tevékenység egy része áttolódik a kibertérbe. Ezért joggal merül fel a szokásos várostervezési kérdések radikális újrafogalmazásának igénye.

Manapság már sok város azáltal próbál új pozíciókat szerezni, előnyre szert tenni a városok közötti versenyben, hogy a városi funkciók egyre több területén alkalmaz számítógépes technológiát. Ezekben a városokban az infrastruktúrát számítógépes hálózatok ellenőrzik. A város „bekábelezése” a városi működés minőségileg új szintjét eredményezi, ami az „információs” városi társadalom kialakulásához vezet.

Szingapúr kormánya a várost hálózatokkal sűrűn átnőtt intelligens szigetté alakította át, azzal a céllal, hogy az információs és kommunikációs technikával hasznosítja a város szellemi tőkéjét, és tartósan megőrizze a gazdasági növekedést.

Londonban is nagy erőfeszítések folynak az információs és kommunikációs technika integrálására a városi szerkezetbe, azzal a céllal is, hogy a város távközlési világcentrum legyen. Végül is a Docklands újraélesztése megteremtette ennek lehetőségét.

A *soft city*-konceptió megalapozottságát jelzi, hogy ilyen fejlesztések számos európai nagyvárosban is elkezdődtek, sőt, már néhány magyar város is érdeklődést mutat.

Talán ez a vázlatos bemutatás is képes volt érzékeltetni, hogy egyrészt a kibertér megértéséhez szükséges érteni azt a mechanizmust, ahogyan az információs és kommunikációs rendszerek a hálózaton közvetlenül hozzáférhető szolgáltatások átalakítják a térformákat, a tér-idő viszonyokat, és ahogyan újabbakat hoznak létre.

Aligha kétséges, hogy a kibertér nagy kihívás a társadalomföldrajz számára. De egyben nagy lehetőség is – beépíteni fogalom- és metodikai rendszerbe ezt az új „valóságos” virtuális teret, mert ezáltal növelhető a földrajz életképessége és versenyképessége, valamint interdiszciplináris kapcsolatrendszere a szociológiához, a számítógépes kommunikációhoz, az információs térbeli megjelenítéséhez, sőt még a kognitív pszichológiához is.

Reiner Rummel

AZ MTA TISZTELETI TAGJA

GRAVITY GRADIOMETRY: FROM LORÁND EÖTVÖS TO MODERN SPACE AGE

Elhangzott 2002. március 25-én

Abstract

Loránd Eötvös' torsion balance yields the local structure of the earth's gravity field with very high precision, still comparable to present days standards. The recently launched NASA satellite mission GRACE and the approved ESA mission GOCE (launch in 2005) apply the same measurement principle in space. It counteracts the natural attenuation with growing distance from the earth's surface of the gravitational attraction. As a consequence, even from space the global gravity field will be mapped with unprecedented resolution and accuracy. Also temporal variations due to mass changes in the atmosphere, oceans, ice covers, groundwater tables and inside the earth are expected to be discernible. Geodesy, solid earth physics, oceanography and sea level research will greatly benefit from the detailed knowledge of the earth's gravity field.

Introduction

„What is gravity in fact?” When Prof. Biró raised this question at the IAG Scientific Assembly in Edinburgh in 1989 his concern was to clarify the confused terminology often used in geodetic circles. For if he were to ask

the question about the physical cause of gravity nobody would be able so far to give the right answer. Even Newton, and later Einstein, were only able to formulate the physical laws obeyed by gravity. On the other hand, gravity is so evidently present in our daily surroundings that we tend to take it just for granted. Despite its smallness on an atomic level (the ratio of gravitational attraction and electrical repulsion being 1 to 4.17×10^{42}), the gravitational force is large on a macroscopic level, as mass (its „charge”) is always positive and all mass particles add therefore up to a large effect, (Feynman et al., ch. 7–7, 1983).

Some of the most fundamental processes in nature are largely determined by gravity such as the rate of expansion of our universe, the formation of stars, the motion of planets, the orbit of the moon and of artificial satellites, the trajectory of a projectile or the simple fall of an apple. It is certainly one of the greatest intellectual achievements of modern times that Isaac Newton succeeded to see one and the same cause behind all these phenomena and that he could describe the action of gravitation so perfectly well with his simple „inverse distance squared law”.

Gravity Field and Earth Sciences

Why do earth sciences take so much interest in gravity? The answer has two levels. First, earth sciences suffer from an intrinsic and profound lack of information about the physics and composition of the earth's interior. All knowledge has to be derived in an indirect manner. Three sources of information, however, yield a deeper look into the interior of our planet. There is, first of all, the analysis of the propagation of seismic waves, which can be translated into rather detailed three-dimensional tomographic images. Then there are, in addition, the earth's magnetic field and gravity field. All further information is important, too, but either even more indirect or not globally representative; examples are the irregularities in earth rotation, the structure of surface topography, tectonic motion and glacial isostatic adjustment or laboratory analysis of the composition of mantle and crust material. The second level of the answer to the above question is that the gravity field is of particular value. It reflects all mass heterogeneities; they may be due to mountains and valleys, subduction zones or ocean ridges, mantle convection or core-mantle topography, they may as well be caused by density variations in the ice covers, oceans and in the atmosphere. Unfortunately, as is well known, a direct one-to-one inference

of the individual anomalies from the measured gravity field is impossible. It is an inverse problem. However, over the past thirty to forty years, in a complicated boot-strapping process, rather refined earth models could be developed, taking into account almost all data sources listed above.

Based on the present state-of-art, essentially three fields can be identified that would still very much benefit from more detailed and more accurate gravity field knowledge. They are discussed in (NRC, 1997), (ESA, 1999) and (Rummel et al., 2002).

1. The anomalous gravity field as a mirror into the earth's interior.

Anomaly is thereby defined as the difference between the gravity field actually measured and a synthetic field derived from a model. A large variety of geophysical phenomena such as mountain building, rifting, mantle plumes, sedimentation, under-plating become visible in the anomalous field. In the future, from the combination of topographic data sets, seismic tomography, magnetic field information, study of post glacial mass re-adjustment, observation of sea level changes and of surface deformations, and laboratory analysis of crust and mantle material, earth models will become much more refined and the anomalous part smaller and smaller. The main deficiencies, nowadays, seem to come mainly from uncertainties and unknown variations of rheological parameters.

2. The geoid as reference surface of topographic processes.

The geoid is defined as the equipotential surface of the gravity field at mean sea level. It is reference surface of any topography, the topography of land masses, of ice, and of the oceans. Even for the atmosphere a quantity analogous to topography can be defined. For land topography the precision with which the geoid must be known meets most applications except in lowland countries. However, the dynamic topography of the oceans is so small, typically 0.3 to 1 m, that its accurate determination very much depends on the precision with which the geoid is known. With the geometric shape of the actual mean ocean surface measured by satellite altimetry and the shape of the geoid computed from the measured gravity field, dynamic ocean topography can be determined. Under the assumption of geostrophic balance the latter translates directly into ocean surface circulation. The spatial scales of interest range from several thousand kilometres to scales between 30 and 70 km. Dynamic ocean topography is a key quantity for ocean studies, including the study of mass and heat transport in the oceans.

3. Measurement of temporal variations of gravity.

Gravity variations are the result of mass changes in atmosphere, oceans, ice or in the solid part of our planet. Part of them are associated to global change processes and are essential for the establishment of mass balance and the quantification of mass exchange between earth components. Also the understanding of the response of our planet to tidal forcing and the study of mass changes in the earth's interior at the core/mantle boundary would benefit from their measurement. Temporal variations are small, occur in a wide range of time scales from sudden, subdaily, seasonal, to long-periodic and secular; they are difficult to measure and the separation of the individual contributions in the measured signal is a serious challenge. *Figure 1* summaries the scientific applications.

Figure 1: Scientific application of precise gravity field and geoid knowledge in solid earth physics, geodesy, ocean/climate studies, glaciology, sea level research and hydrology

solid earth	geodesy	ocean/climate	ice	sea level	hydrology
processes in lithosphere and upper mantle	orthometric heights	ocean circulation	ice thickness	post glacial rebound	continental precipitation and ground-water balance
post glacial rebound	unified heights systems	mass and heat transport	ice mass balance	ocean circulation	evaporation
	INS	bottom pressure variations		ice mass balance	soil moisture and runoff
	orbits	steric changes		orbits	
				undefined heights systems	
				steric changes	

Gravity Gradiometry and Loránd Eötvös

Progress in these three fields of application depends on the one hand on the level of detail with which the gravity field can be recovered and on the other hand on its accuracy. The required precision is 0.1 mGal ($1 \text{ mGal} = 10^{-5} \text{ ms}^{-2}$) and better in terms of gravity or better than 1 cm for the geoid. This corresponds to a precision, in terms of measured gravity, of better than 10^{-7} relative to g and, consequently, results in a requirement of

gravity sensors with a dynamic range covering more than seven orders of magnitude. This is a severe technological challenge now and was, on a different level, a similarly severe challenge already at the time of Baron Loránd Eötvös.

It required a scientist of his calibre to find a practical solution to this problem. After an analysis of the work of Cavendish and of Colomb he came to the conclusion that the torsion balance is the right answer. The support of the horizontal beam of a torsion balance by the torsion wire eliminates the effect of g . One measures the local spatial change of gravity relative to the point of beam support, translated into torsional forces f_i . The local change of gravity corresponds to the gradients of the three components of the gravity vector or to the second derivatives of the gravity potential, $V_{ij} = \partial^2 V / \partial x^i \partial x^j$. The linear relationship between the torque N and the nine elements V_{ij} of the so-called Eötvös tensor is

$$N = \tau \cdot (\vartheta - \vartheta_0) = 2m \cdot l \begin{pmatrix} -\sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{pmatrix}^t \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \square \cos \alpha \\ \square \sin \alpha \\ -\frac{h}{2} \end{pmatrix}$$

The measurement of the torsional angle $(\vartheta - \vartheta_0)$ in several azimuths permits the determination of six of the nine elements of the tensor, see (Jung, 1961; ch.3). By this ingenious idea the required dynamic range of the instrument can be confined to one or two orders of magnitude. For the maximum signal size of the observable quantities $V_{xx} - V_{yy}$ and V_{xy} is of the order of 10 to 20 E (1 E = 1 Eötvös Unit = 10^{-9} s^{-2}) and the components can be measured with a precision of about 1 to 2 E. Eötvös built very diligent instruments that acquired international fame. With great success he carried out torsion balance measurements throughout Hungary for geodetic and geophysical purposes, see (Selényi, 1953). The main problems arose on the one hand from the very time consuming measurement procedure and on the other hand from the necessity to model all local mass disturbances in order to arrive at locally representative gravity gradients. Torsion balance measurements are almost too sensitive with respect to local effects. A very large number of torsion balance measurements is available in Hungary and it is very important and interesting that Tóth, Rózsa, Ádám and Tziavos (2002) are currently re-assessing them for the purpose of geoid determination. The

field as well as the laboratory measurements were carried out by Baron Loránd Eötvös with greatest care. Even in recent times his laboratory tests were re-analyzed in the field of fundamental physics (Fischbach et al, 1986). The focus is thereby on the improvement of the determination of the gravitational constant, on tests of fifth force and tests of the principle of equivalence.

Gravity Gradiometry in Space

Let us return to the requirements today. As already stated, apart from the need of highest precision, also global coverage and high spatial (and temporal) resolution are necessary. For practical reasons it will never be possible to meet these requirements with terrestrial gravity measurements alone. Only with satellites it is possible to cover our globe with homogenous and global measurement sets within reasonable time. Of course, one is thereby faced with a fundamental disadvantage, which is the large distance from the mass anomalies due to the altitude of the satellite orbit. On the other hand, as already discussed, gravity gradients measured at the earth's surface are almost too sensitive with respect to local mass effects. Thus, gravity gradiometry in space looks like a promising compromise: gravity attenuation due to satellite orbit altitude is largely compensated by high sensitivity. As in the case of torsion balance measurements the effect of „g” itself is eliminated. Whereas it is eliminated in the case of torsion balance measurements by the suspension of the beam, it is in the case of satellite gradiometry by the „weightlessness” inside the spacecraft, i.e. the free fall of the satellite in its orbit around the earth.

Actually, two of the first design concepts of satellite gradiometers had a strong similarity with a torsion balance, [Wells, 1984]. They were the rotating gravity gradiometer of Hughes Research Laboratories, developed by R. L. Forward and the rotating accelerometer gradiometer by Bell.

The design by Forward was a resonant cruciform mass-spring system with a torsional vibration. The sensor axis was designed to rotate about its torsionally resonant axis at an angular rate which is exactly half the torsional resonant frequency. The resulting measured differential torque is

$$\Delta\tau = \frac{ml^2}{4} \left((V_{xx} - V_{yy}) \cos 2\omega t + 2V_{xy} \sin 2\omega t \right)$$

with m the mass of the test mass, l the arm length and $(V_{xx} - V_{yy})$ and V_{xy} the measurable tensor components.

GOCE – the first gravity gradiometry satellite mission

The first satellite mission equipped with a gravity gradiometer will be GOCE (Gravity field and steady-state Ocean Circulation Explorer), (ESA, 1999). It is the first mission of the recently adopted „Living Planet Programme” of the European Space Agency ESA. It has been approved in 1999 and is planned to be launched in the year 2005. It will combine gravity gradiometry based on the principle of differential accelerometry with satellite-to-satellite tracking between a GPS receiver on GOCE and the satellites of the Global Positioning System. Its orbit will be circular and sun-synchronous with an inclination of $96^\circ.5$; the orbit altitude will be 260 km. The mission duration is planned to be two times six months with a so-called hibernation phase in-between when orbit eclipses are unavoidable. The mission parameters are summarized in *Table 1*.

Table 1. GOCE mission parameters

measurement duration	2×6 months
orbit	almost circular altitude ≈ 260 km inclination $96^\circ.5$ (sun-synchronous)
high-low satellite-to-satellite tracking (GPS)	
Δx (along-track)	$2 \text{ cm} / \sqrt{Hz}$
Δy (cross-track)	$1 \text{ cm} / \sqrt{Hz}$
Δz (radial)	$3 \text{ cm} / \sqrt{Hz}$
gravity gradiometer performance frequencies $< 5 \cdot 10^{-3}$ Hz	components V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} (and V_{xz}) $1/f$ coloured noise
in MBW ($5 \cdot 10^{-3}$ Hz – 0.1 Hz)	$< 3 \cdot 10^{-3} \text{ E} / \sqrt{Hz}$
sample rate	1 second

The gradiometer consists of a system of three arms arranged orthogonally to each other. Each gradiometer arm is 50 cm long and has two three-dimensional accelerometers mounted on its two ends. Each accelerometer consists of a test mass ($4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) inside a cage. With a capacitive electrostatic feedback system the test mass is kept levitated in the cage,

i.e. the acceleration of the test mass relative to the cage is kept to zero. The feedback signal is proportional to this relative acceleration between test mass and cage. One measures common mode (sum) and differential (difference) accelerations in three orthogonal directions between the pairs of two accelerometers on each arm, see *Figure 2*.

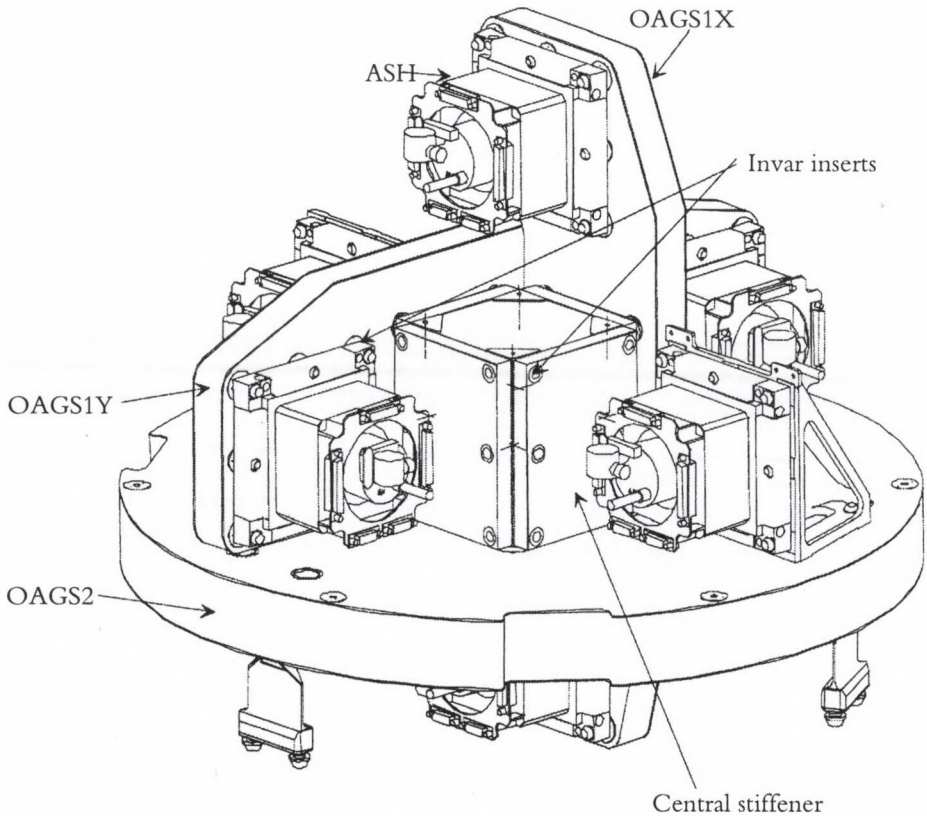


Figure 2: GOCE gradiometer consisting of three orthogonally arranged arms, with one pair of 3-D accelerometers mounted on each arm (courtesy: Alenia)

Thus, altogether nine acceleration differences are measured:

$$\frac{1}{l} \begin{pmatrix} \gamma_{x2} - \gamma_{x1} & \gamma_{y2} - \gamma_{y1} & \gamma_{z2} - \gamma_{z1} \\ \gamma_{x4} - \gamma_{x3} & \gamma_{y4} - \gamma_{y3} & \gamma_{z4} - \gamma_{z3} \\ \gamma_{x6} - \gamma_{x5} & \gamma_{y6} - \gamma_{y5} & \gamma_{z6} - \gamma_{z5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} +$$

$$+ \begin{pmatrix} -(\omega_y^2 + \omega_z^2) & \omega_x \cdot \omega_y & \omega_x \cdot \omega_z \\ \omega_y \cdot \omega_x & -(\omega_z^2 + \omega_x^2) & \omega_y \cdot \omega_z \\ \omega_z \cdot \omega_x & \omega_z \cdot \omega_y & -(\omega_x^2 + \omega_y^2) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \bar{\omega}_z & -\bar{\omega}_y \\ -\bar{\omega}_z & 0 & \bar{\omega}_x \\ \bar{\omega}_y & -\bar{\omega}_x & 0 \end{pmatrix}.$$

If the gradiometer, while orbiting, would be transported parallelly in space, the acceleration differences divided by the arms length l would be equal to the nine components of the Eötvös tensor. In reality, the spacecraft will be kept earth pointing with the x-axis in along track direction, the y-axis in cross-track direction (out-of-plane) and the z-axis radially outwards. Consequently, the gradiometer is rotated once per revolution and the accelerometers are subject to centrifugal accelerations. Their effect on the acceleration differences results in the second matrix on the right-hand side. In addition, as the rotation is not perfectly constant, there is also a contribution due to angular accelerations. This is the third matrix.

Since the angular accelerations form an anti-symmetric matrix, while Eötvös tensor and angular velocity matrix are symmetric, the former can be separated from the latter. After time integration the angular accelerations yield the angular velocities. Thus, the elements of the Eötvös tensor can be isolated from angular velocities and accelerations. A further advantageous feature of the approach is that all non-gravitational forces acting on the spacecraft such as residual air drag and solar radiation, affect all six accelerometers with the same size and in the same direction. Therefore they drop out, in principle, when taking acceleration differences, the so-called common mode rejection.

This was a description of the ideal approach. In reality a more complicated situation arises:

- Perfect common mode rejection would only apply if all accelerometer pairs would consist of perfect twins, i.e. if their instrument characteristics would be identical and if they would be perfectly aligned and oriented along orthogonal axes. In reality, these requirements are met not perfectly but with a relative precision of about 10^{-5} . Thus,

residual effects of non-gravitational forces have to be compensated for by means of an active drag-free control system. Input parameters are thereby the spacecraft orbit positions, measured by GPS, and the measurement of the non-gravitational forces, as derived from measuring the sums of the accelerations along each gradiometer arm. The same measurements also serve the orbit maintenance, i.e. the maintenance of the orbit altitude in a band around 260 km.

- Each accelerometer has one axis slightly degraded, due to the fact that the gradiometer arms have to be calibrated in the laboratory in the presence of „g“. With degraded components, $\gamma_{y2}-\gamma_{y1}$, $\gamma_{x4}-\gamma_{x3}$, and $\gamma_{y6}-\gamma_{y5}$ it is still possible to isolate $\dot{\omega}_y$ with high precision and reconstruct the main rotation about the out-of-plane axis. The angular accelerations $\dot{\omega}_x$ and $\dot{\omega}_z$ are less well determined however; their error contribution on the gravity gradients is of second order only. For gravity field analysis only the diagonal components V_{xx} , and V_{yy} and V_{zz} (and also V_{xz}) are available.
- The measurement noise of the individual accelerometers can be kept as low as $10-12 \text{ m/s}^2/\sqrt{\text{Hz}}$ in the so-called measurement bandwidth (MBW), between 0.005 Hz and 0.1 Hz. At lower frequencies the noise increases inversely proportional to the frequency. Thus, the envisaged precision of the gradiometer components of $3 \text{ mE}/\sqrt{\text{Hz}}$ can be met only inside the MBW.
- Mass changes inside the spacecraft itself due to, for example, fuel consumption, thermal expansion or vibrations must be avoided. This results in very stringent requirements on the design of the GOCE satellite. For more details it is referred to (ESA, 1999) and (Müller, 2001).

Based on a detailed simulation of the complete measurement process the expectation is that GOCE will result in a gravity field determination

- with a resolution of spatial details of about 80 km on the earth's surface (this corresponds to a maximum spherical harmonic degree of 250),
- and that the cumulative errors (commission errors) will be for
- gravity anomalies 0.3 mGal ($1 \text{ mGal} = 10^{-5} \text{ m/s}^2$) and
- geoid heights 1 cm.

A very important strength of the GOCE mission will be that the gravity field is delivered simultaneously for four independent components: V_{xx} ,

V_{yy} , V_{zz} and V_{xz} . This is like taking four complementary images of the field. It will greatly enhance the decorrelation and identification of individual gravity field features.

Outlook

Like in the case of a torsion balance, the precision of the GOCE gradiometer is determined by the arm length between the test masses. It is only 0.5 m in the case of GOCE. If a gradiometer could be constructed with a much longer arm length, say 5 m, 5 km or even 250 km, the gradiometer precision could be raised tremendously. Of course, a gradiometer arm length of 250 km is difficult to build, but something equivalent has been achieved with the satellite mission GRACE. GRACE is a NASA mission three dimensional precision accelerometer at its center of mass. Thus, the configuration can indeed be viewed as a huge one-component gradiometer with an arm length of 250 km. The technical challenges of GRACE are, in particular, the continuous accurate measurement of the relative distance and the active maintenance of the flight configuration of the two satellites. GRACE is orbiting at about 400 km altitude and slowly descending over its five year mission duration. GRACE will measure the long and medium wavelength structure of the earth's gravity field with utmost precision. It will even be capable of detecting temporal variations due to mass changes in the atmosphere, oceans, groundwater table and ice covers. GOCE, on the other hand, will concentrate on the recovery of the stationary gravity field with highest possible spatial resolution. The principles of GOCE and GRACE are shown in *Figure 3*.

The falling apple is a symbol of gravitation. Eötvös, from his torsion balance measurements at lake Balaton, was able to derive the geometric structure of the earth's gravity field there, i.e. the curvature of the level surfaces and of the plumb lines. Misner, Thorne and Wheeler (1970) explain by an example with the curved surface of an apple the determination of the curvature of space-time. Two ants walk along adjacent geodetic lines from two points A and A' on the surface of the apple to two points B and B'. While walking, their relative distance is continuously measured. From the measurements the local curvature of the apple is derived (i.e. the corresponding elements of the Riemann tensor – the space-time generalization of the Eötvös tensor). The experiment of the ants is like measuring the gravity field variations of the earth in space and it is equivalent to the

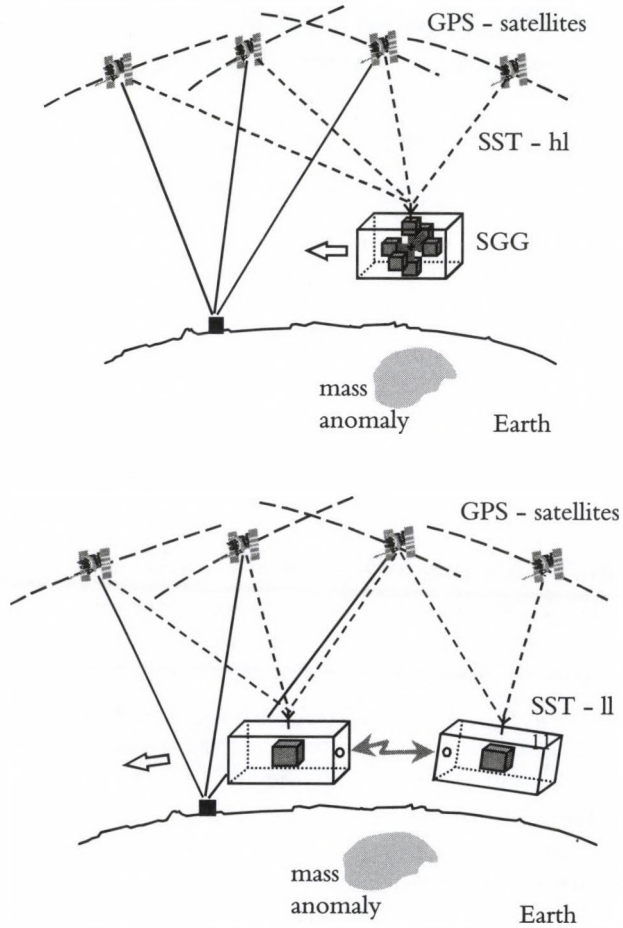


Figure 3: The principles of GOCE (top) and GRACE (bottom). GOCE combines satellite gravity gradiometry (SGG) with high-low satellite-to-satellite tracking (SST-hl).

GRACE is based on the intersatellite distance measurement between two low orbiters in the same orbit, also combined with SST-hl. Both satellites are equipped with a 3-D accelerometer.

GRACE can be interpreted as a gradiometer with an arm length of 250 km.

GRACE mission, or equally, to GOCE gradiometry or to the torsion balance measurements of Loránd Eötvös.

References

- BIRÓ, P.: *What is „Gravity” in fact?*, in: Gravity, Gradiometry and Gravimetry (eds.: R. Rummel & R. G. Hipkin), IAG-Symposia 103, 1–8, Springer, Heidelberg, 1989.
- ESA: *The four candidate earth explorer core missions – Gravity Field and Steady State Ocean Circulation Mission*, European Space Agency, SP-1233 (1), 1999.
- FEYNMAN, R. P., R. B. LEIGHTON, M. SANDS: *The Feynman lectures on physics*, Addison Wesley, Reading Ma., 1983.
- FISCHBACH, E., D. SUDARSKY, A. SZAFER, C. TALMADGE, S. H. ARONSON: *Reanalysis of the Eötvös experiment*, Physical Review Letters, 56,1, 3–6, 1986.
- JUNG, K.: *Schwerkraftverfahren in der angewandten Geophysik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1961.
- MISNER, C. W., K. S. THORNE, J. A. WHEELER: *Gravitation*, Freeman, San Francisco, 1970.
- MÜLLER, J.: *Die Satellitengradiometriemission GOCE: Theorie, technische Realisierung und wissenschaftliche Nutzung*, Deutsche Geodätische Kommission, C-541, München, 2001.
- NRC: *Satellite gravity and the geosphere, committee on earth gravity from space*, National Research Council, National Academy Press, Washington, D. C., 1997.
- RUMMEL, R.: *Satellite gradiometry*, in: Mathematical and Numerical Techniques in Physical Geodesy, (ed.: H. Sünkel), Lectures Notes in Earth Sciences 7, 318–357, 1986.
- RUMMEL, R., G. BALMINO, J. JOHANNESSEN, P. VISSER, P. WOODWORTH: *Dedicated gravity field missions – principles and aims*, Journal of Geodynamics, 33/1–2, 3–20, 2002.
- SELÉNYI, P.: *Roland Eötvös Gesammelte Arbeiten*, Akademie Kiadó, Budapest, 1953.
- TÓTH, GY., SZ. RÓZSA, J. ÁDÁM, I. N. TZIAVOS: *Gravity modelling by torsion balance data – a case study in Hungary*, in: Vistas for Geodesy in the New Millenium, (eds.: J. Ádám and K. P. Schwarz), IAG-Symposia 125, Springer, Heidelberg, 2002.
- WELLS, W. C. (ed.): *Spaceborne gravity gradiometers*, NASA conference publication 2305, Greenbelt, Maryland, 1984.

Verő József

AZ MTA RENDES TAGJA

GEOMÁGNESES PULZÁCIÓK AZ 1999. AUGUSZTUS 11-I TELJES NAPFOGYATKOZÁS ALATT

Elhangzott 2002. április 23-án

Bevezetés

A napfogyatkozások a történelmi idők kezdetétől nagyon mély benyomást gyakoroltak az emberekre. Ennek tudható be, hogy feljegyzéseket készítettek bekövetkezésük időpontjáról. Ma ezeket a feljegyzéseket a történelem a kronológia szilárdra tételezéséhez, az égi mechanika pedig a Föld mozgásának időben visszafelé való követésére használja fel. Aki tanúja lehetett az 1999. augusztus 11-i „rövid éjszakának”, az bizonyára nem is lepődik meg ezen a mély hatáson. Én a nagycenki Széchenyi István Geofizikai Observatóriumban éltem át a teljes napfogyatkozást: a Fertő síkja felett végigsöprő árnyéksáv látványa valóban szinte magasztos volt.

Az elektromágneses sugárzás (fény) kimaradása következtében nemcsak sötétség áll be ilyenkor néhány percre, hanem az ionizáló hatás kimaradása következtében az ionoszférában is változik a részecskesűrűség, felére is csökkenhet. A megváltozott ionoszférikus részecskesűrűség pedig befolyásolhatja több geomágneses jelenséget, így az ionoszférában folyó nyugodt napi S_q áramrendszert, esetleg még a felszíni geomágneses változásokhoz kapcsolódó erővonal menti áramrendszert is, továbbá az ionoszféramagnetoszféra közötti részecskesere következtében a geomágneses pulzációkat. A napfogyatkozás alatti geomágneses jelenségek jelentősége abból a helyzetből származik, amely egyedülálló, nevezetesen az, hogy a nappali

időszakban rövid idő alatt és rövid időre keletkeznek éjszakai viszonyok, az egyetlen, a szokásos naptevékenységi ciklustól, évszaktól, napszaktól függő, meglehetősen szabályos változásoktól eltérő helyzetet hozva létre. Ehhez még az is hozzájárul, hogy a napfogyatkozás, különösen pedig a totalitás sávja, elég keskeny, egy-két száz km széles, ettől távolodva elég gyorsan szűnik meg az elsötétedés, ebben is eltérve a „hosszú éjszakáktól”.

Az 1999-es napfogyatkozás különösen kivételes volt, mivel nyári napforduló közelében, a helyi dél körüli időben következett be, vagyis a lehetséges legnagyobb közelében volt a várható hatás. Ezenkívül jelentős számú állomás adataira lehet támaszkodni, egyrészt mivel Európa geomágneses obszervatóriumokkal legsűrűbben befedett részén húzódott végig a totalitás sávja, másrészt pedig több csoport létesített ideiglenes állomásokat is.

A Széchenyi István Geofizikai Obszervatórium Nagycenken a totalitás sávjának északi részén feküdt, ahol még elég hosszú ideig, mintegy 2 percig tartott a sötétség. Rendelkezésünkre áll a csehországi Budkov adatsora, ott az elsötétedés mértéke 98% körül volt. Japánból a Kjúsú Egyetem Geofizikai Intézete hozott létre egy hálózatot, amelynek állomásait azonos típusú műszerekkel látták el. Az állomások közül Nagycenk esett a teljesség sávjába, az angliai Hartland annak szélén feküdt – itt érte el Európát a jelenség, L'Aquila Olaszországban már elég messze esett a központi sávtól. Egy egyenlítői állomás (Garoua Kamerunban) és egy, Nagycenk konjugált pontjához viszonylag közeli dél-afrikai obszervatórium, Hermanus adott helyet a további műszereknek. Németországban, ahol a totalitás a fürsten-

1. táblázat. A felhasznált állomások koordinátái

Állomás	Kód	Hosszúság	Szélesség	Geomágneses hosszúság	Geomágneses szélesség	L-érték
Hartland	HAR	-4,48	51,00	75,34	48,43	2,22
Fürstfeldbruck	FU(R)	11,28	48,43	87,26	44,22	1,91
Budkov	BDK	14,02	49,07	89,81	45,14	1,87
Nagycenk	NCK	16,72	47,63	91,74	43,49	1,87
Hermanus	HER	19,23	-34,43	81,88	-42,25	1,84
Bad Bergzabern	BB	7,940	49,06	84,74	45,37	1,94
Spielberg	SP	12,22	48,03	88,01	44,04	1,94
Garoua	GAR	13,24	9,18	81,18	7,74	1,00
Juliusruh		13,4	54,6			
Tromsø	EISCAT	19,0	69,7			

2. táblázat. A napfogyatkozás időpontja és mértéke néhány állomáson

Állomás	Első kontaktus UT	Maximum, UT és ennek értéke %-ban	Utolsó kontaktus UT
HAR	0835	1014, 99%	1133
BB	0911	1032, 100%	1133
NCK	0924	1047, 100%	1210
HER konjugált pontja	0908	1029, 95%	1153

feldbrucki obszervatóriumban volt észlelhető, a GeoForschungsZentrum (Potsdam) német csoportokkal közösen ugyancsak létesített 10 ideiglenes állomást, ezek mérési adatait is megkaptuk, és részben fel is használtuk. Ezek az állomások a totalitás zónájában, illetve annak környezetében helyezkedtek el.

Az ionoszférában lejátszódó változásokat a nagycenki ionoszondával Bencze Pál kollégám követte nyomon, ez volt az egyetlen, ebben a sávban lévő állomás. Északabbra a Rügen szigetén lévő Juliusruh működött, továbbá már eléggé a fogyatkozás sávjának a szélén az EISCAT rendszer Skandináviában. Az utóbbiak adatait irodalmi közleményből (Korte et al., 2001) ismerjük.

Az 1. táblázatban a geomágneses koordináták („Altitude Adjusted Corrected Geomagnetic Coordinates”, AACGM) az IGRF-2000-en alapulnak. A német állomások kétbetűs rövidítéssel szerepelnek.

2. A napfogyatkozás ionoszférikus hatása

A geomágneses napi változás, az Sq áramrendszer alakjára, erősségére az ionoszféra vezetőképessége erősen hat. Ha kialakul benne egy kisebb részecskesűrűségű, ennek megfelelően kevésbé vezető sáv, akkor várható geomágneses hatás. Mivel az Sq kialakításáért felelős áramok az ionoszféra E tartományában folynak, így ebből a tartományból várható a legjelentősebb hatás. Emellett az ionoszféra vezetőképessége befolyásolhatja az erővonal menti áramokat, vagyis a magasabb, F1-, F2-tartomány részecskesűrűség-változásainak a szabálytalan geomágneses változásokra lehet hatása. A geomágneses pulzációk esetében pedig kétféle hatás képzelhető el. Egyrészt az ionoszféra közel 90°-kal elforgatja a polarizáció síkját, de a szögelfordulás tényleges mértéke függ az ionoszféra vezetőképességétől, tehát a fogyatko-

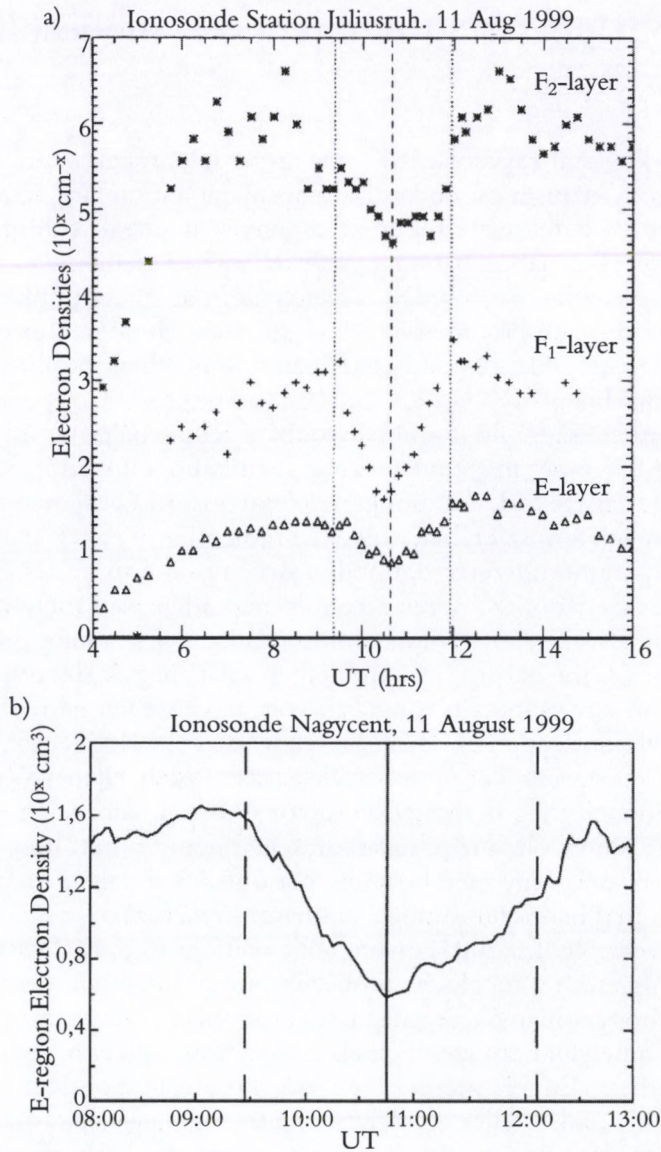
zás alatt változhatnak a polarizáció. Másrészt korábbi vizsgálataink során (Verő et. al, 1995) kiderült, hogy az erővonal menti rezonancia, amely a megfelelő rezonanciaperiódusú jeleket mintegy három-négyszeresen erősíti, nagyon sérülékeny, érzékeny az erővonal menti tartomány minden változására. Emiatt elképzelhető, hogy az ionoszférikus részecskesűrűség változása leállítja a héjrezonanciát, emiatt a rezonancia periódustartományában határozottan csökkennie kellene a pulzációk amplitúdójának. Bár számítások csak elég korlátozott részecskesűrűség- és periódustartományra léteznek, ezek alapján alig várható, hogy a szokásos részecskesűrűségek esetén valóságos csillapítás (árnyékolás) is fellépne. Ennek a kisebb vezetőképesség – kisebb csillapítás összefüggés szerint növekvő amplitúdó felelne meg, de ilyen aligha jelentkezik.

Az említett ionoszféra-állomások eredményeit Korte et al., (2001) közölte; adataik szerint az elektronsűrűség a három ionoszférikus állomáson a következő mértékben csökkent:

3. táblázat. A napfogyatkozás hatása az ionoszférában

Állomás	A Nap sugárzásának csökkenése 110 km-en	Az E-réteg elektron-sűrűségének csökkenése %-ban
NCK	98%	62%
Juliusruh	80%	46%
EISCAT	40%	23%

Az 1. ábra ugyancsak Korte et al., (2001) nyomán mutatja az elektronsűrűség változását Juliusruhban az E-, F1- és F2-tartományban, valamint Nagycenken az E-tartományban. Az ábra azt mutatja, hogy a sugárzás kimaradására nagyon gyorsan, legfeljebb néhány perces késéssel reagál az elektronsűrűség az E- és az F1-tartományban a rövid rekombinációs idő miatt. Érdekes, hogy Nagycenken és Juliusruhban az F1-tartományban a hatás nagyobb, mint az E-tartományban, bár ott a hosszabb rekombinációs idő és más folyamatok miatt egyes esetekben egyáltalán nem tapasztaltak csökkenést a részecskesűrűségben. A hatás még a juliusruhi F2-tartományban is felismerhető (de Nagycenken és a csehországi Pruhonicében nem), annak ellenére, hogy ott elsődleges hatás nem várható, mert az ionizáció nem az elektromágneses sugárzás okozza, emellett a zavartság elég nagyfokú. Az is kétségtelen, hogy az éjszakai, az ionogramokon ki sem mutatható szintet egyik esetben sem érte el a részecskesűrűség, ahhoz túlságosan rövid a sugárzás kimaradása, és keskeny is a teljesség sávja.



1. ábra. Az elektronsűrűség változása az E-, F1- és F2-tartományban Juliusruhban (Korte et al., 2001), valamint Nagycenken az E-tartományban

3. A geomágneses Sq áramrendszer módosulása az ionoszférában

A napfogyatkozással kapcsolatos geomágneses jelenségek közül legtöbbet az Sq nyugodt napi áramrendszer módosulását tanulmányozták, ennek ellenére nem születtek egyértelmű eredmények nemcsak különböző napfogyatkozások alkalmából, hanem éppen az 1999-es eseménnyel kapcsolatban sem. Az alábbiakban röviden összefoglalom az eddig publikált közlemények legfontosabb eredményeit. Egy talán pszichológiai tényezőt nem szabad itt elfelejtenünk: a kutatók általában könnyebben fogadják el a hatás meglétét, mint hiányát.

A táblázatban szereplő tanulmányokban felhasznált mérési eredmények többé-kevésbé megegyeznek: a leginkább elfogadott elképzelés szerint a teljes árnyék idején csökkenő elektronsűrűség, illetve vezetőképesség miatt az ionoszférában folyó áramok elkerülik az árnyékfoltot, emiatt az Sq áramrendszerre egy külön örvény rakódik rá, és ennek következtében nagyjából az árnyék átvonulásának ideje alatt mély minimum, annak két oldalán kisebb árammaximum található. Ezt a jelet próbálták az egyes csoportok megtalálni, három esetben saját maguk sikeresnek vélték az azonosítást, egy csoport bizonytalan volt, egy esetben nemleges volt az eredmény, viszont éppen ez az ötödik vizsgálat volt a legalaposabb, és felsorolják azokat az érveket is, amelyek az azonosítás ellen szólnak. Ezek részben az időbeli meg nem egyezésre vonatkoznak, ami talán még vitatható is lenne, de távoli, a napfogyatkozás által nem érintett helyeken is találtak hasonló, órás vagy még hosszabb periódusú jelet, illetve a napfogyatkozás körüli más napokon is megjelent hasonló változás.

Miután Korte et al., (2001) elvetették a napfogyatkozással összekapcsolható geomágneses jel meglétét, próbálták ennek hiányát megmagyarázni. Úgy vélik, hogy a hiány a geomágneses erővonalak menti áramokkal magyarázható, amelyek nem szerepelnek az Sq áramrendszer hatását leíró eredeti elméletben. Ennek megfelelően egy konjugált pontbeli állomáson, Hermanuson vártak a teljesség ideje alatt jelet, de megállapításuk szerint ez sem volt meg. Végül avval érveltek, hogy az erővonal menti áram nem az E-tartományban záródott, amint várható lett volna, hanem az F1-tartományban, ahol a napfogyatkozás hatása ugyancsak jelentős volt.

4. táblázat. Az 1999-es napfogyatkozás geomágneses hatása különböző szerzők szerint

Szerző	Év	Módszer	Eredmény
Yumoto, Tachihara, Shinohara, Tanaka, Verő, Wesztergom, Sutcliffe, Meloni, Palangio, Riddick, Toteu	1999	A regisztrátumok összehasonlítása egy megelőző nyugodt nappal	Nyugaton és a konjugált pontban nincs hatás, Közép-Európában talán van, de nehezen különíthető el, esetleg nincs összefüggésben a napfogyatkozással
Malin, Özcan, Tank, Tunçer, Yazici-Çakin	2000	?	A keleti komponens növekedése a teljes árnyék zónájában, időpontok nem egyeznek teljesen
Strestik	2001a	Napi járások összehasonlítása	A keleti komponens növekedése, különösen Európa keleti részén
Heilig, Csontos, Kovács	2001	Szűrés, az értékek területi eloszlása spline-interpolációval	A keleti komponensben 10 nT körüli hatás, a teljes árnyéknál lassabban mozog a hatás
Korte, Lühr, Förster, Haak, Bencze	2001	Ekvivalens áramrendszer, keresztkorreláció az ionoszférikus hatással	Nincs hatás, az észlelt változás nem függ össze a napfogyatkozással, a déli féltekén sincsen hatás esetleg az F1-rétegben záródó erővonal menti áram

A továbbiak szempontjából az erővonal menti áramok megléte veendő figyelembe, mivel ez bizonyos mértékig a konjugált pontok közötti szoros kapcsolat megbomlását jelenti.

4. A napfogyatkozás és a geomágneses pulzációk

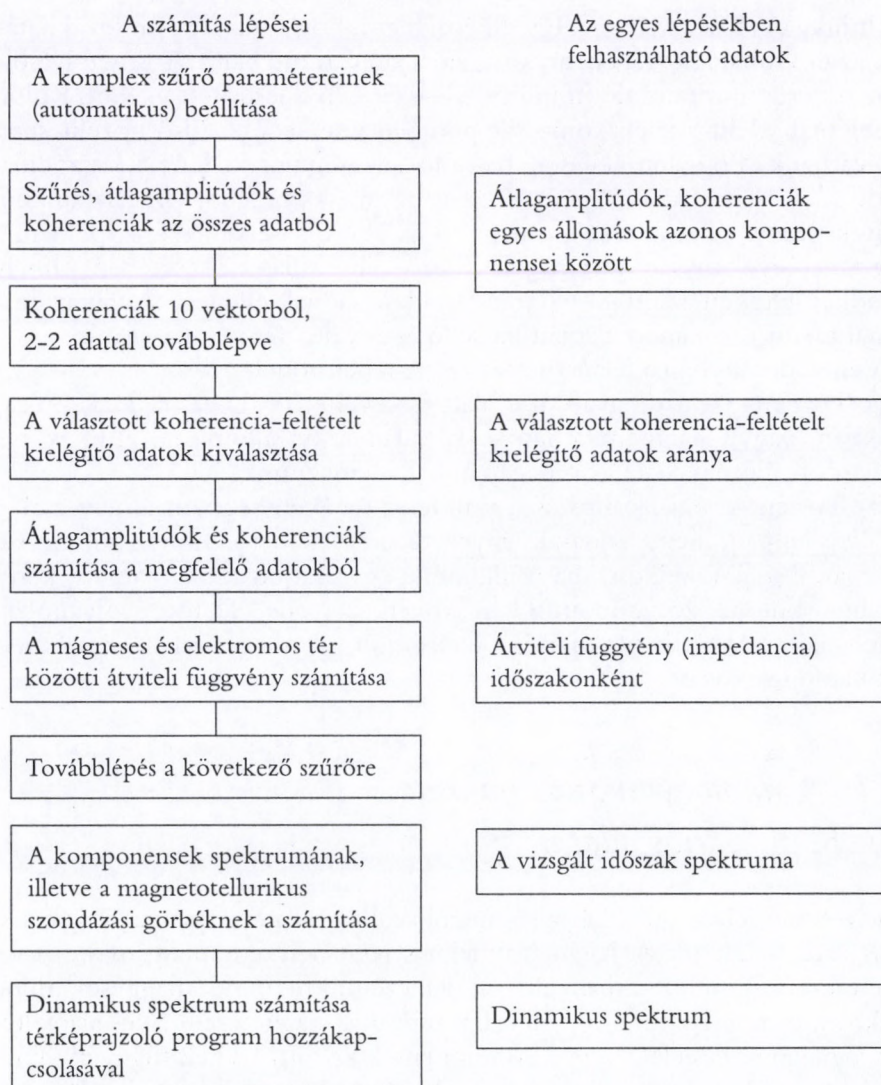
Már a könnyebben megtalálható, a geomágneses tér napi járását megváltoztató hatás kimutatásával kapcsolatos nehézségek előrevetették annak bonyolultságát, hogy a geomágneses pulzációkban, elsősorban a 15-45 s periódusú, meglehetősen szabályos jel alakú nappali pulzációkban (Pc3) megtaláljuk a napfogyatkozás hatását.

A feladat két részre bontható, közülük részletesebben az amplitúdóknak a teljes árnyék zónájában történő megváltozásáról, csökkenéséről szólok. A másik paraméter, amely megváltozhat, a polarizáció. Evvel is foglalkozunk (Zieger), de erről, mivel nem teljesen lezárt vizsgálatról van szó, csak röviden tesztek említését.

Nem foglalkozom valamennyi, régebbi napfogyatkozások alatt végzett méréssel, elég két példát kiválasztanom. Az 1997. március 9-i napfogyatkozás alatt Tanaka et al. (1998), ugyanaz a csoport, amely 1999-ben nálunk végzett méréseket, Kínában és egy meridián menti hálózatban mérte a pulzációkat. Elsősorban hosszabb periódusú, Pc4 pulzációkra vonatkozik eredményük. A leghatározottabb jelet a polarizációs sík elfordulásában találták, és ez a konjugált pontban is jelentkezett. Az amplitúdóban hatást nagyon nehezen tudtak kimutatni, végső következtetésük az volt, hogy a hatás, ha létezik, nagyon kicsi.

Az 1999-es napfogyatkozás alatti pulzációkat vizsgálta Strestik (2001b). Megítélése szerint a teljesség sávjához közel fekvő Budkovban és több környező állomáson is csökkent a Pc3 pulzációk amplitúdója, de bizonytalan, hogy ez kapcsolatos-e a napfogyatkozással.

Saját vizsgálatainkban NCK mágneses és elektromos, valamint Budkov, Fürstenfeldbruck, Spielberg, Bad Bergzabern, Hartland és Hermanus mágneses adatait használtuk fel, többféle párosítású összehasonlításban. Az eredeti adatokat általában intézetünk magnetotellurikus programcsomagjával kezeltük. A 2. ábrán ennek a programcsomagnak felhasznált elágazásait mutatom be (a dinamikus spektrum számítását most alig használtuk az eltérő célnak megfelelően). Egyes időszakokban a különböző periódusokhoz tartozó komplex amplitúdókat, az átlagos amplitúdókat (a spektrumot), NCK mágneses és elektromos komponensei közötti koherenciákat, illetve két különböző állomás azonos mágneses komponensei közötti koherenciákat, valamint NCK-en egyes időszakokból számított magnetotellurikus impedanciatenzorait használtuk fel a vizsgálatokban. Ezek során eleve abból indultunk ki, hogy a Pc3 tartományban kétféle típusú jel létezik. Az egyik a magnetoszféra előtt, a napszélben keletkezik, a magnetoszféráról visszapattanó elektronokkal létrejövő ion-ciklotron instabilitás következtében jön létre, ezeknek a hullámoknak a paramétereit a bolygóközi tér állapota szabja meg, s a magnetoszférán való áthaladás során keveset változnak, így ezek esetében alig várható a napfogyatkozásnak bármilyen hatása. A másik típus viszont bár ugyanebből a forrásból ered, de spektrumát lényegesen megváltoztatja a magnetoszférában kialakuló erővonal menti rezonancia, emiatt a periódus meridionális irányban változik, annak ellenére,



2. ábra. Az adatfeldolgozásban alkalmazott program,
illetve azon belül a felhasznált adatok megjelenésének helye

hogy a rendelkezésre álló spektrum-sávot itt is a bolygóközi tér paraméte-
rei szabják meg. Korábbi vizsgálataink szerint az erővonal menti rezonan-
cia nagyon könnyen sérül, a rendszer kis változásakor már megszűnik. Erre
példákat a napszéllal érkező mágnes tér változékonyságával kapcsolatosan

találtunk (Verő et al., 1995). Így elképzelhető, hogy a napfogyatkozás hatására az erővonal alsó végén, az ionoszférában történő változás is befolyásolja az ott erősen módosuló, mintegy 3–4-szeresen felerősített jeleket. Külön problémát jelent a jelek konjugált pontbeli viselkedése. Első közelítésben azt várnánk, hogy ott teljesen hasonló jelenségnek kellene lejátszódnia, mint az erővonal másik végén. Viszont ugyancsak régebbi vizsgálatainkból tudjuk, hogy a két féltekén van példa az eltérő viselkedésre is, például a nagy naptevékenység idején jelentkező téli csillapítás esetében, amely mindkét féltekén az ottani télen játszódik le, annak ellenére, hogy az erővonal menti rezonancia alapján hasonló éves változást is várhatnánk.

Végeredményben a feladatot két részre lehet bontani:

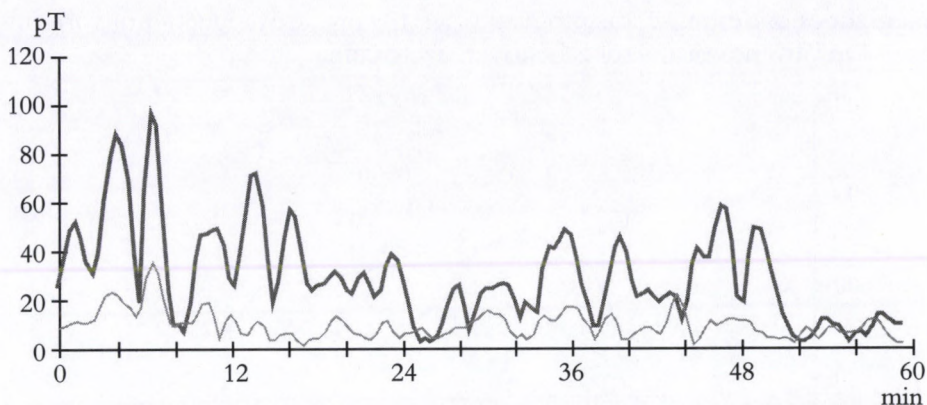
a) Történt-e a napfogyatkozás alatt észrevehető változás a (Pc3) pulzációkban, vagyis hatás mutatható-e ki valamennyi állomáson? Ehhez egy vagy több állomás adatait önmagában kell elemeznünk.

b) Történt-e olyan változás a pulzációs tevékenységben, amely csak a totalitás helyén, illetve annak környezetében észlelhető? Ehhez különböző állomások adatait kell összehasonlítani, egyrészt olyanokat, amelyeken a totalitás különböző időpontokban következett be, illetőleg olyanokat, amelyeken a fogyatkozás mértéke eltérő volt, vagy egyáltalán nem észleltek napfogyatkozást.

4.1. A napfogyatkozás hatása NCK pulzációs adataiban

A jelzett két feladat közül az első megoldásához természetesen a Nagycenki Observatórium adatait használtuk fel, egyrészt helyzete miatt, másrészt viszont azért is, mert onnan állt rendelkezésünkre mind mágneses, mind elektromos regisztrátum, így vizsgálni tudtuk a magnetotellurikus alapfeltevés, a mágneses és elektromos komponensek közötti átviteli függvény linearitása teljesülését is. A számításokhoz 15–45 s között, tehát a teljes Pc3 tartományban, az előzőekben ismertetett programmal végigfuttattuk az NCK mágneses és elektromos adatait, sőt kiszámítottuk a magnetotellurikus szondázási görbét is, mivel ez felvilágosítást ad az elektromágneses tér jellegének megváltozásáról. Ilyen esetben előfordulhat az átviteli függvény változása.

A 3. ábrán a mágneses komponensek percenkénti átlagos amplitúdója látható 24 s-os, az adott időszakban a helyi héjrezonanciának (héj- és erővonal menti rezonancia, illetve az angol FLR rövidítés azonos jelenséget



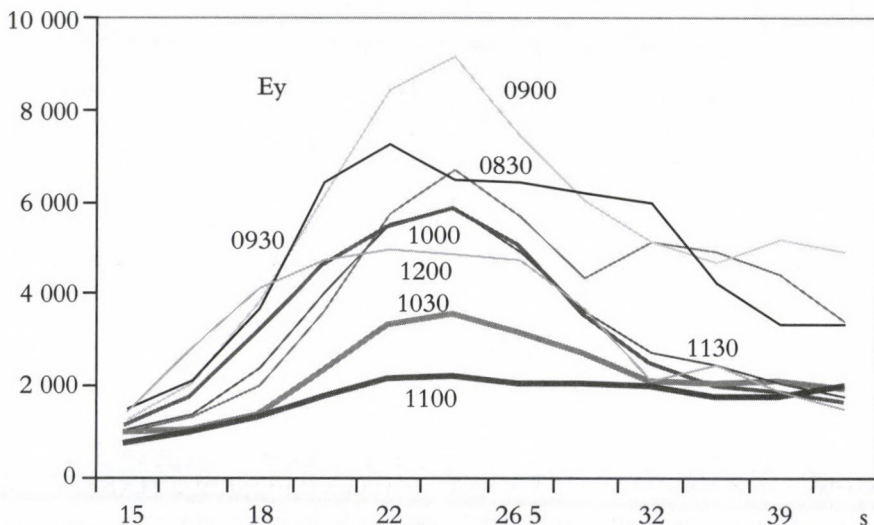
3. ábra. NCK H- (vastag) és D- (vékony vonal) komponensében számított amplitúdók 24 s-os-periódusra, 1999. augusztus 11-én, 1000-1100 UT között

fejez ki) megfelelő periódus esetében, a napfogyatkozás napján, 1999. augusztus 11-én, 1000–1100 UT között. A totalitás időpontja 1048 UT volt. A szakasz elején, körülbelül 1018 UT-ig erős hégrezonancia típusú tevékenységet észleltünk. Erre utal egyrészt az, hogy a spektrum csúcsa éppen a várt periódusnál, 24 s-nál van (lásd később), másrészt pedig nagyon jól látható a csomagszerkezet. Ez annyit jelent, hogy néhány, általában 10 körüli hullám kezdetben növekvő, majd csökkenő amplitúdójú sorozatot alkot. Ez a szerkezet vagy az egymáshoz közeli periódussal rezgő erővonalhék interferenciájának eredménye, de kialakulhat folyamatosan változó periódusú erővonalak rezgéseinek összegződéséből is, ám mindenképpen az erővonal L-értékének (az egyenlítői síkkal való metszéspontjának) a helyzetétől függő periódus hozhatja csak létre ezt a szerkezetet.

Később, 1020 UT körül erősen csökken az amplitúdó, alig érik el ekkor a maximumok az előzőek felét, és sokkal kevésbé határozott a csomagszerkezet is: hosszabb ideig tartanak a csomagszerű csoportok. Az amplitúdó csökkenése elsősorban a H-komponensre jellemző, a D-komponensben a csökkenés sokkal enyhébb, ez egyébként szintén megfelel a hégrezonancia esetén várható helyzetnek. 1048 UT körül bizonyos mértékű, bár rövid ideig tartó amplitúdó-növekedést észleltünk, eléggé szabálytalan csomagokban, majd 1051–1052 UT táján a pulzációs tevékenység gyakorlatilag megszűnt.

Ez a kép teljesen megfelel annak a feltételezésnek, hogy a napfogyatkozás alatt megszűnnek a hégrezonancia típusú pulzációk. Ha kiesik az erősítés, a kérdéses periódusú jel amplitúdója csökken, és megszűnik a szomszédos héjak közötti interferencia is. A kérdés most már az, hogy vajon ez a

megszűnés összefügg-e a napfogyatkozással, vagy attól függetlenül történt, azaz napfogyatkozás nélkül is bekövetkezett volna.

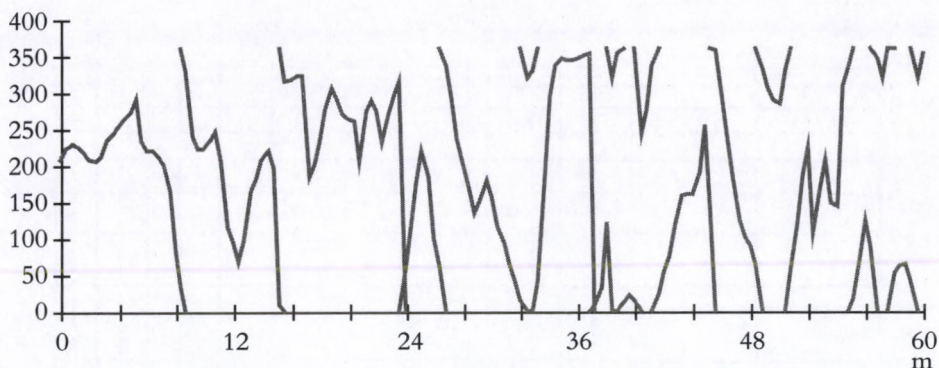


4. ábra. A pulzációk spektruma (NCK, Ey komponens, mV/km) félórás időszakokban a napfogyatkozás körüli órákban

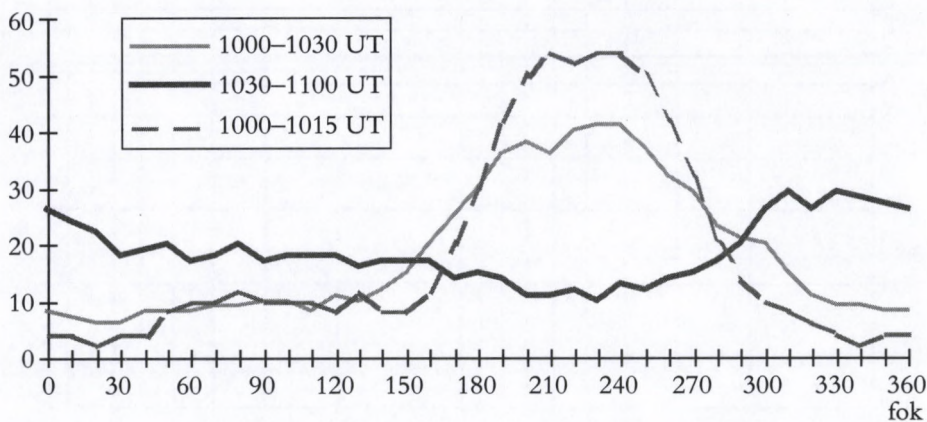
Ha végignézzük ugyanezen a napon az amplitúdók eloszlását (4. ábra), még egy, nagyjából hasonló csökkenést találunk 0815–0840 UT között, amely hasonló mértékű és időtartamú. Mivel ez a korábbi csökkenés semmi esetre sincsen kapcsolatban a napfogyatkozással, a kérdés még jogosabbnak tűnik.

Van még egy lehetőség annak vizsgálatára, hogy létezik-e héjrezonancia. Feltételezve ugyanis két egymáshoz közeli periódusú jel interferenciáját, nemcsak a burkoló lüktetését, a „csomag”-szerkezetet figyelhetjük meg, hanem a csomagok határán a H és D komponens közötti fáziskülönbség 360° -os ugrását is, amint az az 5. ábrán 1008 UT körül látható. Később, a napfogyatkozás alatt ilyen ugrás nincsen. Ez abban is megmutatkozik, hogy a mágneses Hx és Hy komponens közötti fáziskülönbség rendszertelenné válik (6. ábra), ami azt jelzi, hogy a héjrezonancia idején a mágnes tér pulzációinak polarizációja nagyon stabilis, FLR nélkül viszont szóródnak a fáziskülönbségek.

Ha csupán az NCK adatait vizsgáljuk, lehetőség van annak eldöntésére, hogy a mágneses-elektromos átviteli függvény hogyan viselkedett, változott-e a napfogyatkozás ideje alatt! Ehhez legelőször a teljes 6 órás sza-



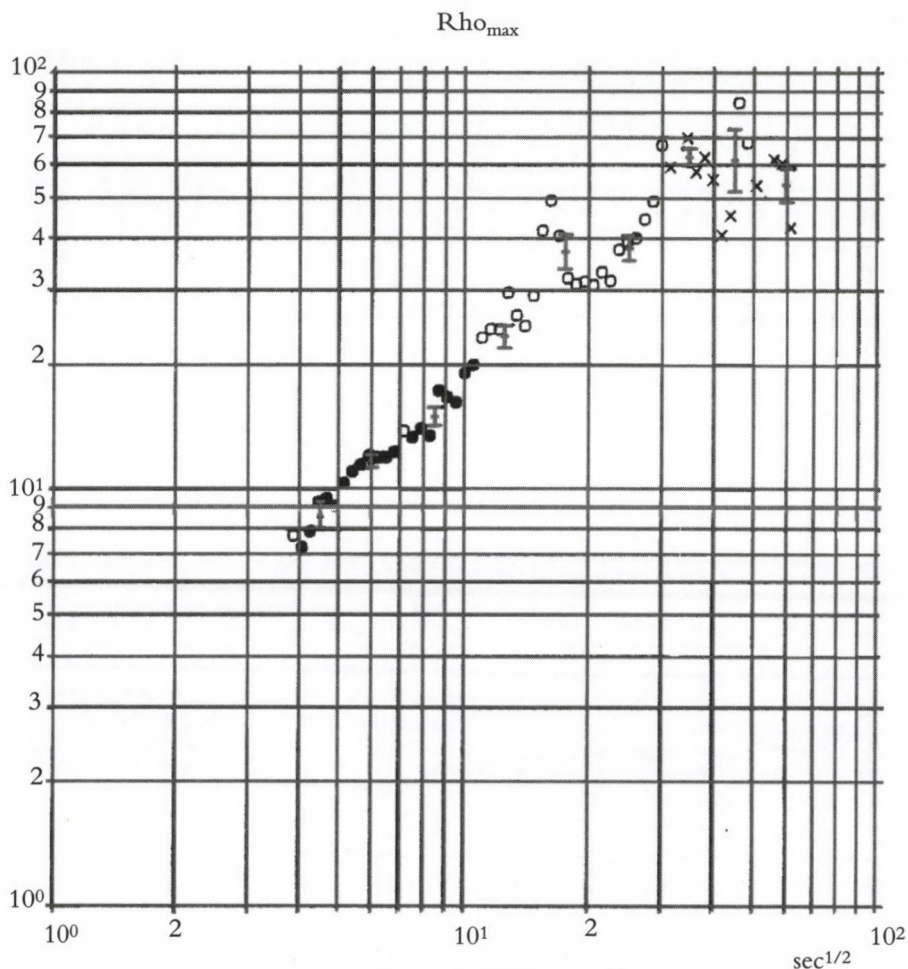
5. ábra. A H_x és H_y komponens közötti fáziskülönbség fokokban
1000–1100 UT között NCK adataiban



6. ábra. NCK H_x és H_y komponense közötti fáziskülönbségek eloszlása 1000–1100 UT között a vízszintes tengelyen fokokban szereplő fáziskülönbség körüli 90°-os intervallumban (a fáziskülönbség a polarizációval függ össze).

Az egyes görbék a 1000–1030, illetve 1030–1100 UT közötti időszakra vonatkoznak, de szerepel a 1000–1015 UT szakasz is, amikor biztosan volt héjrezonancia

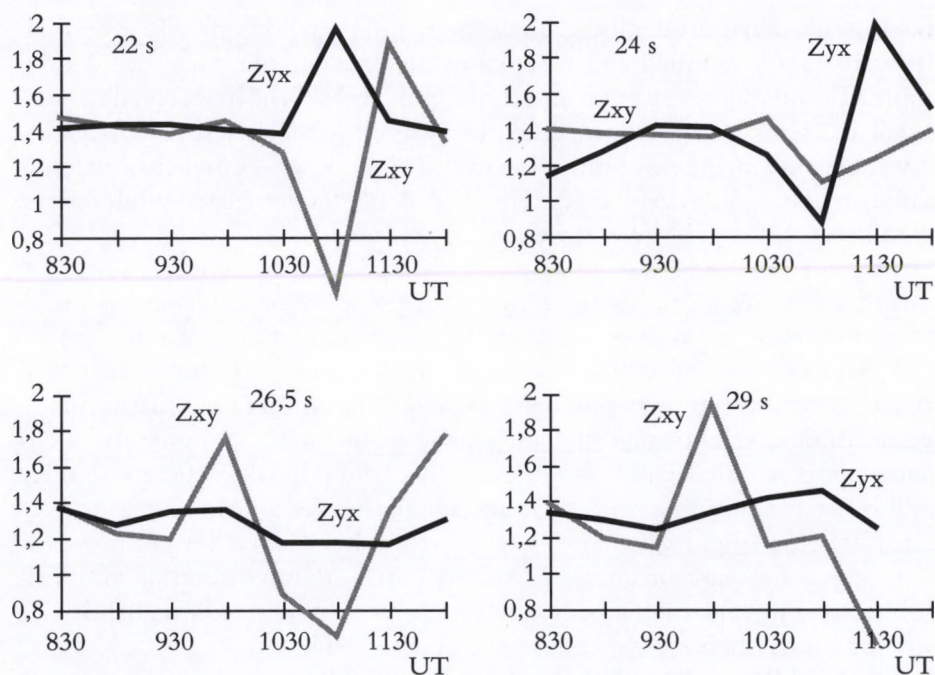
kaszból rutin módon meghatároztuk az NCK magnetotellurikus (MT) szondázási görbét (7. ábra). A görbe minősége kiváló, ennyire kis szórás csak kivételes esetben kapunk hasonló regisztrátumokból, ezenkívül a lát-szólágos fajlagos ellenállás értékei is megegyeznek a már előzőleg sokszor, többféle műszerrel kapott értékeknek. Ennek alapján a mérési adataink MT szempontból megbízhatók és pontosak.



Nagycenk 1999. aug. 11.

7. ábra. NCK MT szondázási görbéje (R_{hmax})
a napfogyatkozás időpontja körüli mérésekből

A következő lépésben a magnetotellurikus impedancia értékeit 30 perces szakaszonként határoztuk meg, hogy ez által annak esetleges időbeli változásait követhessük nyomon. A kritikus sávban, vagyis a 22–29 s-os periódusok esetén számított impedancia értékeit mutatja a 8. ábra. Ezen a szakaszon kívül, tehát már 20 s-os periódus esetén is, az impedanciák egyrészt hiányosak, másrészt határozott változásuk nincs, meglehetősen véletlenszerűen változnak, emiatt azokat inkább véletlen hibák (pl. elektromágneses zaj) okozzák.



8. ábra. NCK magnetotellurikus impedanciái 1999. augusztus 11-én, a napfogyatkozás időpontja körül fél órás szakaszokban 22–29 s közötti periódusoknál. A szürke vonal Z_{xy} , a fekete Z_{yx}

A héjrezonancia periódusa, vagyis 24 s környezetében evvel szemben meglehetősen határozott változásokat látunk. 22 és 24 s-nál 1030 UT-ig az impedancia értéke nagyjából állandó, ezután erőteljes, mintegy 50%-os változások jelennek meg, és a nyugalmi érték csupán 1200 UT-kor tér vissza. Különösen 24 s esetén az figyelhető meg, hogy a két impedancia-komponensben a változás ellentétes, vagyis az átlagértékük nagyjából állandó marad és ugyancsak nagyjából állandó a megfelelő elektromos és mágneses komponensek aránya is.

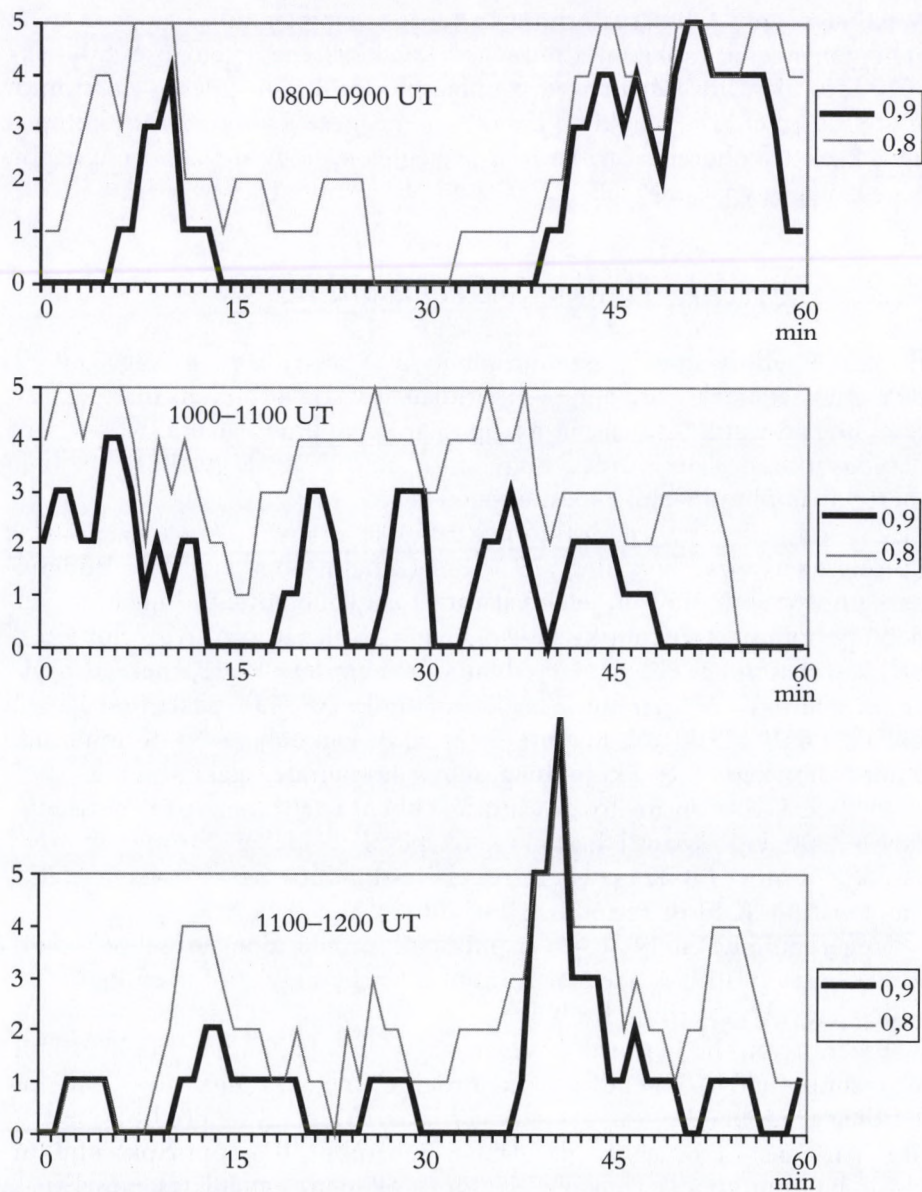
Ezek alapján úgy tűnik, a mágneses és elektromos tér közötti kapcsolat megváltozik a napfogyatkozás ideje alatt. Ezt erősíti meg az is, hogy a napfogyatkozás sávja geomágneses koordináták szerint egyre alacsonyabb szélességre került Európában, ennek megfelelően, pl. Hartlandban, ahol már 1000 UT után kevéssel következett be a totalitás, a héjrezonancia periódusa hosszabb, és éppen ezekben a hosszabb periódusokban a zavar is előbb jelenik meg. Elképzelhető tehát, hogy a totalitás zónájában a kapcsolat

megbomlik olyan értelemben, hogy megszűnik a héjrezonancia, és ennek hiányában a tér némileg eltér a szokásostól. Erre vonatkozólag mindeddig semmiféle megfigyelést nem ismerünk, csak az MT módszer kezdeti időszakában voltak olyan feltételezések, hogy a forrás kiterjedése, távolsága, illetve az elektromágneses hullám beérkezési iránya (a függőlegestől való eltérése) befolyásolja az MT eredményeket. A kérdés vizsgálata meghaladja a jelen kereteket, úgyhogy erre a lehetőségre csak utalok.

Még egy lehetőség van annak tüzetes vizsgálatára, hogy mi történhetett a napfogyatkozás időszakában az elektromágneses térben. Ugyanis a program ismertetésekor már említettem, az MT-feldolgozásra alkalmas szakaszok kiválogatása úgy történik, hogy megkeressük, egy-egy célszerűen megválasztott koherencia-feltételt (külön-külön mindkét egymásra merőleges mágneses-elektromos párban) kielégítenek-e a 10-10 hullámból képzett csoportok. Általában 0,9-es, néha, zavartabb pontok esetében némileg lazább határt szabunk az elfogadás feltételéül. Ezeket a koherencia-értékeket most is fel lehet használni. A koherencia akkor 1, ha a két komponensben, vagyis egy-egy mágneses és elektromos komponensben az amplitúdók arányosan változnak, és egymáshoz képest fázishelyzetük is állandó. Az utóbbira, a fázishelyzetre a koherencia érzékenyebb.

A 0,9-es, illetve 0,8-as koherencia-feltételt kielégítő szakaszok számát az idő függvényében mutatja a 9. ábra. Ennek első, 0800–0900 UT közötti részén 0813 és 0840 UT az a már említett szakasz, amikor az amplitúdók kicsinyek, és a 0,9-es határt egyáltalán nem, a 0,8-asat is csak elvétve éri el a koherencia. 1049–1137 UT között van a totalitás alatti amplitúdó-csökkenéssel egybeeső másik inkoherens szakasz, amikor általában ugyan egy-egy esetben a koherencia eléri a 0,9-es határt, de 1102 UT-ig egyetlen ilyen szakasz sincs, és az értékek lényegesen kisebbek, mint egyébként. 0800 és 1300 UT között nincsen több ilyen szakasz.

A koherencia csökkenésének oka lehet egyszerűen a magnetoszférából érkező jel kis amplitúdója miatt romló jel/zaj viszony. A másik lehetőség a nagyobb változékonyságú mágneses-elektromos komponens közötti fázishelyzet. Ez utóbbi tényező valószínűleg szerepet játszik a koherencia romlásában, mivel erre az érzékenyebb, és a koherencia értékei néha a nulla közelében vannak. Úgy tűnik, hogy a héjrezonancia működése idején sokkal jobb a jelek közötti koherencia (ezt egyébként korábban is sokszor tapasztaltuk), viszont a közvetlenül a bolygóközi térből érkező pulzációk (upstream waves, UW) esetén a koherencia nagyobb mértékben romlik, mint várnánk az amplitúdóarányok alapján.



9. ábra. Azoknak a 24 s-os (FLR periódus) szűrt értékekből 10-10 amplitúdónként számított szakaszoknak a száma a lehetséges ötből, amelyekben a koherencia eléri a 0,9-es (vastag vonal), illetve 0,8-as (vékony vonal) határt

A Nagycenki Observatóriumban tehát a napfogyatkozás ideje alatt és utána lényegesen csökkent a pulzációk tevékenysége az előző és a következő időszakaszhoz képest, valószínűleg módosult a mágneses-elektromos átviteli függvény, és rendkívül kicsi lett a mágneses és elektromos komponens közötti koherencia is. Viszont kétségtelen, hogy ugyanazon a napon is volt még egy hasonló jellegű szakasz jóval a napfogyatkozás előtt.

4.2. Nagycenk–Budkov összehasonlítás

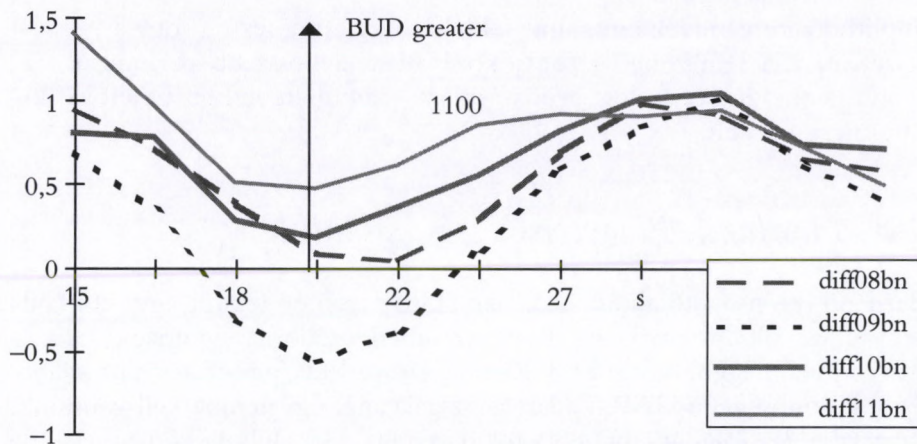
Budkov Csehország déli részén, mintegy 200 km-re fekszik Nagycenktől, nem messze annak geomágneses meridiánjától. Bevezetőben már említettem, hogy Strestik ott már leírta a pulzációk amplitúdójának csökkenését a napfogyatkozás alatt. Kérdés, hogy az ottani 98%-os fogyatkozás hasonló mértékű amplitúdó-csökkenést okozott-e.

Először az órás amplitúdóspektrumok arányát (a logaritmusok különbségét) vizsgáljuk meg (10. ábra). Látható, hogy általában Budkovban a hosszabb periódusú jelek valamivel nagyobb amplitúdójúak, a rövidebb periódusúak viszont kisebbek, a határ 25 s táján van. Abszolút értékbeli összehasonlítás ebben az esetben azért nem lehetséges, mert itt nagycenki tellurikus regisztrátumokat használtunk. Az órás spektrumok közül kiválik a 1100–1200 UT közötti, 24 s-nál itt legkisebb a NCK amplitúdó Budkovhoz képest, és a különbségi spektrum némileg alakra is eltér.

0900 UT-től folyamatos a változás ebben a tartományban, emellett a 0800–0900 UT közötti hasonló „kikapcsolás” idején hasonló mértékű csökkenés nincs NCK esetében. Az eltérés különösen a 24 s-os periódusnál, tehát NCK FLR periódusánál szembeötlő.

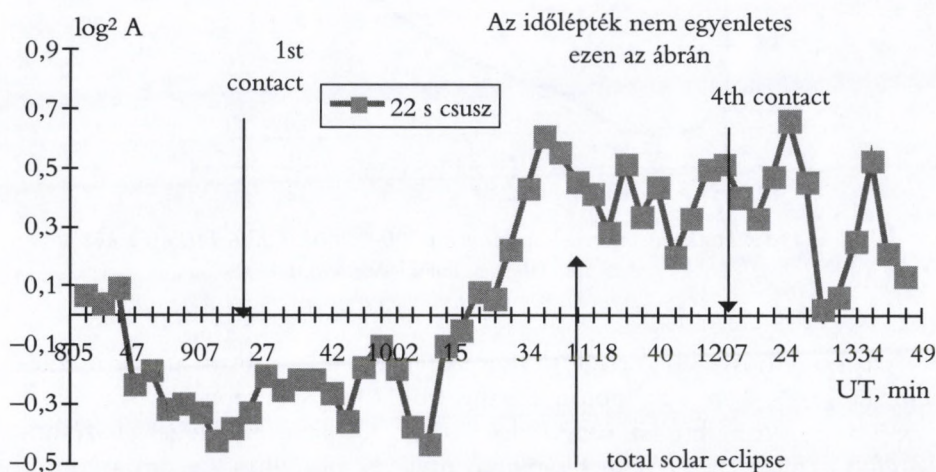
Végeredményben NCK-en a pulzációk amplitúdója erősebben csökkent a napfogyatkozás ideje alatt, mint a totalitás sávjából kissé kieső, némileg nagyobb L-értékű Budkovban.

Eszerint van, ha nem is túlságosan nagy különbség a nagycenki és budkovi amplitúdó-csökkenés között. Érdemes megvizsgálni, hogy ez a különbség az időben hogyan változik (11. ábra). Megjegyzendő, hogy ezen az ábrán az egyes „csomagok” (legalább 5 hullámból álló csoportok) amplitúdóját hasonlítom össze. Mivel a csomagok nem egyenletes eloszlásúak, ezért az időlépték nem egyenletes, az amplitúdólépték pedig 2-es alapú logaritmus. Az amplitúdó csökkenése NCK esetében (felfelé történő változás) közvetlenül a totalitás ideje előtt következett be, és időtartama túlnyúlik a fogyatkozás idején, csak a 4. kontaktus után vehető észre némi



Diff. 11bn jelentése a budkovi és nagycenkli spektrum különbsége 1100 UT-kor

10. ábra. Budkov és Nagycenk amplitúdóinak aránya néhány, a napfogyatkozás körüli órában. Az amplitúdók 2-es alapú logaritmusra szerepel, felfelé viszonylag nő a budkovi amplitúdó NCK-hez képest

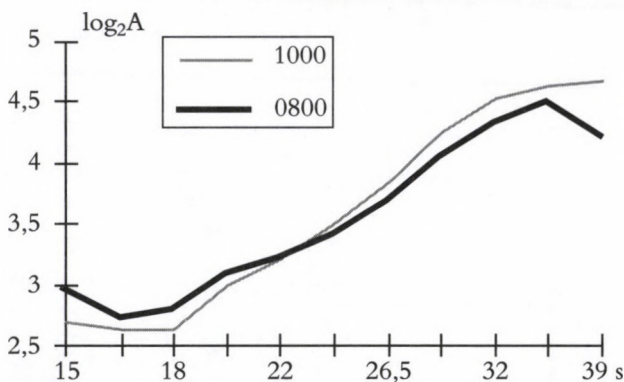


11. ábra. A BUD–NCK amplitúdóarány változása 22 s-os periódusnál a napfogyatkozás időpontja körül. BUD amplitúdója felfelé nagyobb, 2-es alapú logaritmusok. Az időlépték nem egyenletes, mivel a csomagok átlagamplitúdója szerepel

amplitúdóarány-növekedés, amit jól lehet úgy értelmezni, hogy a NCK-i héjrezonancia szűnt meg a fogyatkozás alatt, a hosszabb periódusú, nagyobb geomágneses szélességről származó jelek esetében ez a változás kisebb mértékű volt.

4.3. Hartland–Nagycenk összehasonlítás

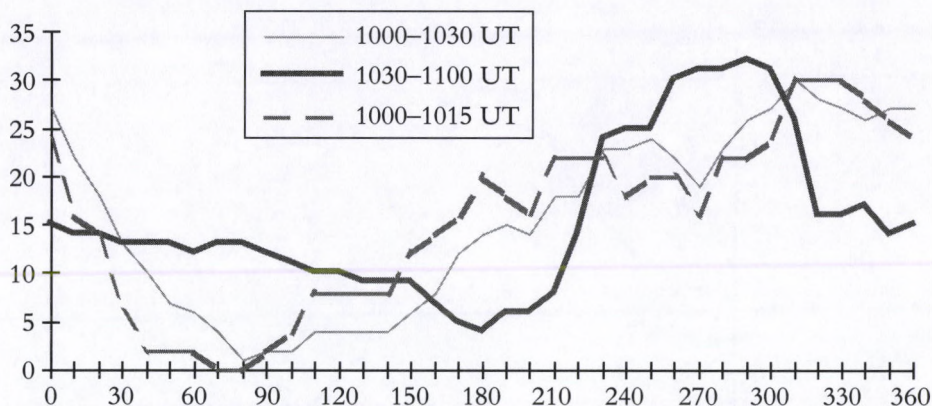
Hartland (HAR) a totalitás zónájának külső peremén feküdt, így ott majdnem teljes volt a fogyatkozás. Evvel szemben az állomás geomágneses szélessége jóval nagyobb, mint NCK-é, emiatt az FLR periódusa is hosszabb. Ezt a különbséget a HAR-i adatok vizsgálatánál figyelembe kell vennünk. Ezt jelzi a 12. ábra, amely 0800–0900 és 1000–1100 UT között mutatja az ottani H komponens spektrumát. Ezeken alig van nyoma a 35 s körül várható FLR csúcsnak, csak 0800–0900 UT között jelentkezett, ha nagyon gyengén is.



12. ábra. HAR Hx komponensének spektruma 0800–0900 és 1000–1100 UT között
(az amplitúdók 2-es alapú logaritmusai)

Azt, hogy hosszabb periódusú héjrezonancia, tehát olyan, amely megfelelné a HAR-ban észlelhetőnek, alig volt, más szempontból mutatja a Hx–Hy fáziskülönbségek ottani eloszlása is (13. ábra). Lényegesen széthúzottabb az eloszlás, és nem figyelhető meg a csúcs eltűnése sem az ottani totalitás idején, 1000–1015 UT között.

Amint az 5. táblázat mutatja, a legnagyobb tömörülés mértékegységeként használt arány HAR esetében és NCK-en is a fogyatkozás előtt 2 kö-



13. ábra. A HAR-ban a napfogyatkozás időpontja körül észlelt fáziskülönbségek a NCK-i fáziskülönbségeknek (6. ábra) megfelelő ábrázolásban

5. táblázat. Egy-egy 90°-os tartományban észlelt legnagyobb fázisgyakoriság viszonyítva az ugyanekkora szögtartományba eső esetek átlagos számához NCK és HAR esetében

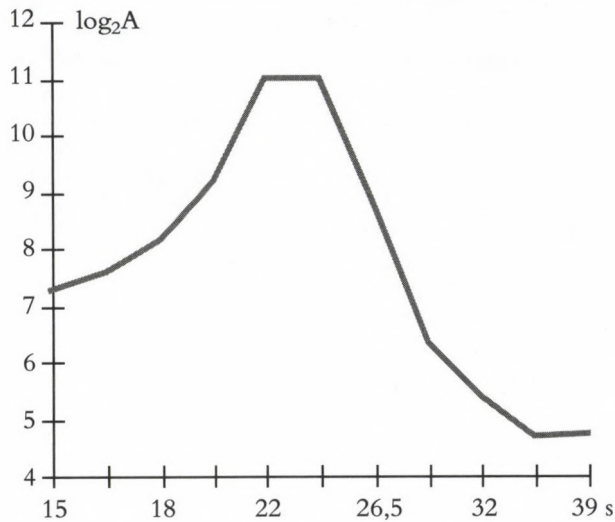
Állomás/Időköz	1000–1030 UT	1030–1100 UT	1000–1015 UT
NCK	2,16	1,37	2,85
HAR	1,93	2,07	1,93

rüli érték, míg NCK-en a fogyatkozás előtt ez az érték 2,85 volt. Hasonlóan nagy tömörülés HAR esetében nincs.

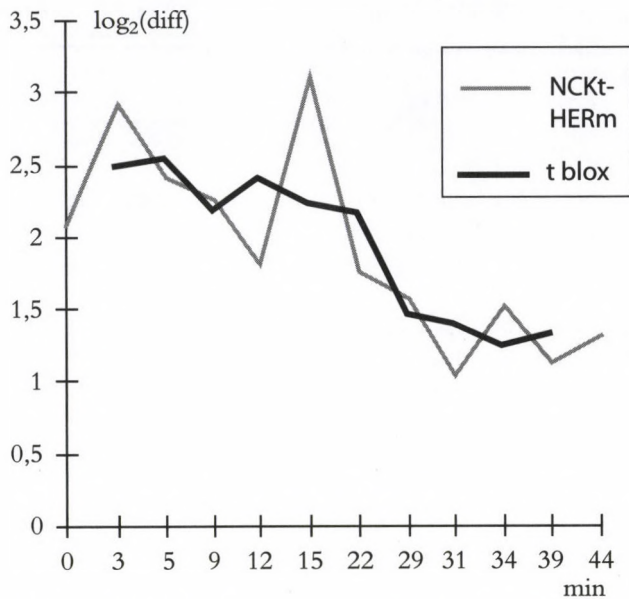
4.4. Nagycenk–Hermanus összehasonlítás

A dél-afrikai Hermanus (HER) jelentőségét az adja, hogy aránylag közel van a NCK-en átmenő mágneses erővonal másik felszíni metszéspontjához, vagyis annak konjugált pontjához. A távolság észak–déli irányban kicsi, alig 1°, kelet–nyugat felé nagyobb, néhány száz km. Mindenesetre a várható FLR-eredetű jelek periódusa így megegyezik a NCK esetében észlelttel. Ez valóban be is következett, amint a 14. ábrán szereplő HER spektrum mutatja, meglehetősen éles csúccsal 22–24 s táján.

Ha az erővonal menti rezonancia működik mindenféle zavaró tényező nélkül, akkor azt várnánk, hogy az erővonal két végén teljesen hasonlóan jelentkeznek a pulzációk. A két állomás között meglévő, lényegében az

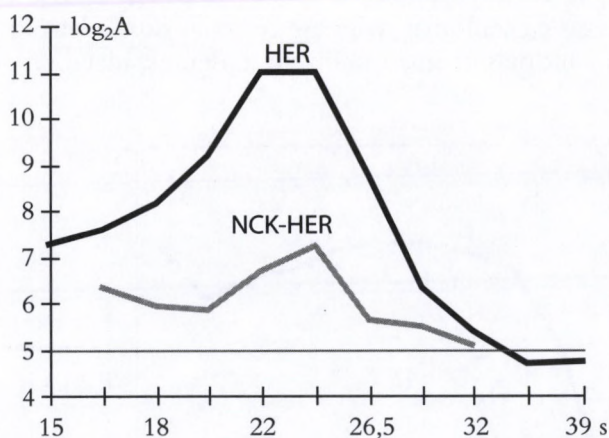


14. ábra. HER Hx komponensének spektruma 0800-0900 UT között
(az amplitúdók 2-es alapú logaritmus)



15. ábra. A NCK(tellurikus)/HER(mágneses) amplitúdó-arány változása 24 s-os periódus
esetében a napfogyatkozás idején. A vízszintes tengelyen az egyes csomagok időpontja szerepel,
vagyis a lépték nem egyenletes, függőlegesen a csomagok logaritmikus átlagos amplitúdójának
különbsége (aránya) a két állomáson

erővonalhég menti eltérés miatt ettől bizonyos fokú eltérés elképzelhető. A valóságos helyzetet mutatja a 15. ábra az erővonal menti rezonanciának megfelelő periódus (24 s) esetében. Az ábrázolt mennyiség a két állomáson észlelt amplitúdók 2-es alapú logaritmusának különbsége, ami lényegében a két amplitúdó arányát jelenti. Ez az arány a kérdéses sávban mintegy $\log_2 1,5$ -del változik, azaz a NCK-i amplitúdók a HER-iakhoz képest harmadrészszerűen csökkennek.



16. ábra. HER spektruma összehasonlítva NCK HER-hez viszonyított 1000–1100 UT közötti amplitúdó-csökkenésével (ennek a nulla vonala az 5 értéknél látható, valamennyi adat 2-es alapú logaritmus)

A 16. ábra azt mutatja, hogy a teljes óra alatt tapasztalt csökkenés mértéke a periódus függvényében nagyon hasonlít magához a HER spektrumhoz, vagyis a csökkenés ott volt erős, ahol a két állomáson a héjrezonancia jelentkezett.

A két állomáson mért amplitúdók eltérésének lehetséges okai a következők:

A viszonylag kisebb jel/zaj viszony miatt egyszerűen az azonos szinten maradó zaj hatása erősebben érvényesül HER-nél.

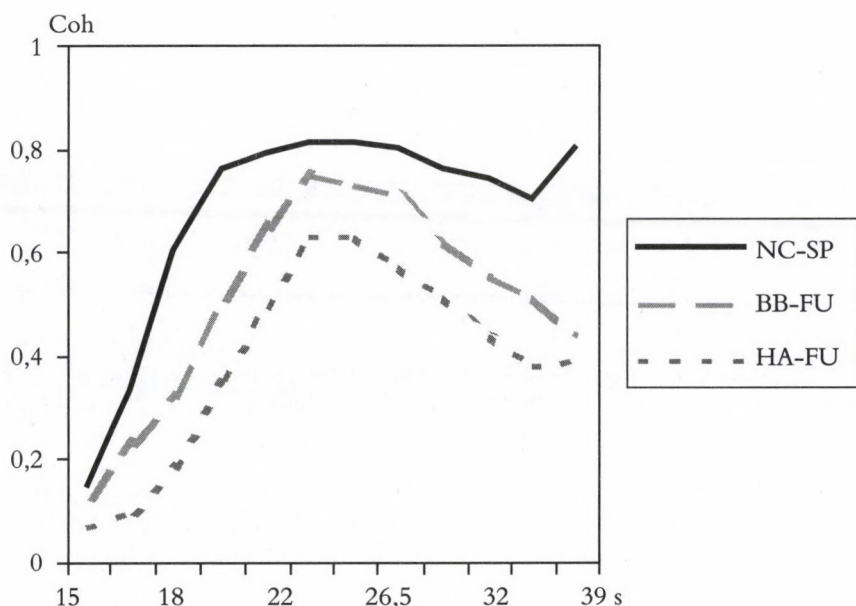
A két állomás közötti távolság túlságosan nagy, eltérő hatások látszanak.

A héjrezonanciában lép fel aszimmetria valamiféle, eddig nem vizsgált okból.

Az első lehetőség ellen szól az, hogy túlságosan nagy zajszintet kell feltételeznünk ahhoz, hogy a 16. ábrán látható kép kialakuljon, ilyen zaj meglétét pedig a dinamikus spektrum sem támasztja alá. A második lehetőséget a következő pontban fogom megvizsgálni. Evvel eldől az, hogy kell-e valamilyen új hatást feltételeznünk.

4.5. A hatás változása a teljes árnyék mozgásának sávjában (német állomások, NCK és HAR)

A német csoport által mért, részben német, részben osztrák területen lévő állomások adatait, amint említettem, elsősorban arra használtuk fel, hogy segítségükkel az árnyék foltjának mozgását kövessük. Ebből a célból úgy számoltuk végig néhány állomáspár adatait, mint egy MT pontot, de a két adatsor nem egy-egy állomás mágneses és tellurikus adatsora volt, hanem két különböző állomás mágneses komponenseinek adatai.

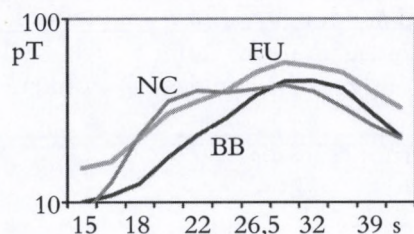


17. ábra. A 0830-1230 UT időszak átlagos koherenciaspektrumai néhány állomáspáron

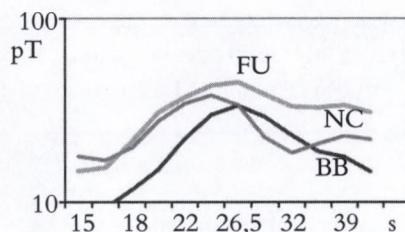
Először ennek a számításnak egy eddig nyitott kérdésre adott választ mutatja a 17. ábra. Ugyanis a napfogyatkozás idején nem rendelkezünk adatokkal a bolygóközi mágnes térre vonatkozóan. Viszont tudjuk, hogy a bolygóközi térből nagyobb módosulás nélkül érkező UW koherensen jelenik meg különböző szélességeken fekvő állomásokon, így a különböző L héjon lévő állomások koherencia-függvényének maximuma megadja az UW periódusát, még akkor is, ha nem ismerjük sem a bolygóközi mágnes tér térerősségét, sem ennek pillanatnyi összefüggését a felszíni jel periódus-

sával. Három állomáspár esetén ezeket az (átlagos) koherenciákat a periódus függvényében mutatja a 17. ábra. Valamennyinél, beleértve HAR-ral képzett párokat is, ahol eléggé eltérő helyen, 35 s körül van a hégrezonanciából eredő csúcs, a legnagyobb koherencia 25 s körül fordul elő, vagyis szinte teljes biztonsággal ez tekinthető az UW karakterisztikus periódusának. Ezt még két tény erősíti meg: egyrészt az ennél is rövidebb periódusok felé meredek levágás, ami korábbi tapasztalataink szerint jellemző a hégrezonanciára, másrészt az, hogy ebben a periódustartományban nagyobb szélességen, sőt a sarkifény-övezet közelében is van egy koherens sáv (Heilig Balázs személyes közlése).

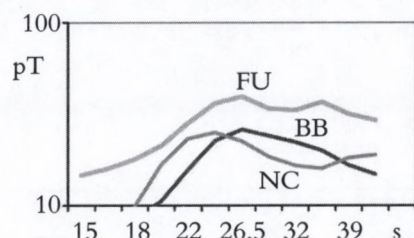
Hx, 0930-1000 UT



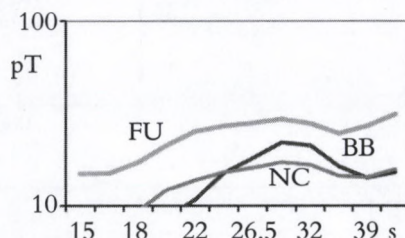
Hx, 1000-1030 UT



Hx, 1030-1100 UT



1100-1130 UT

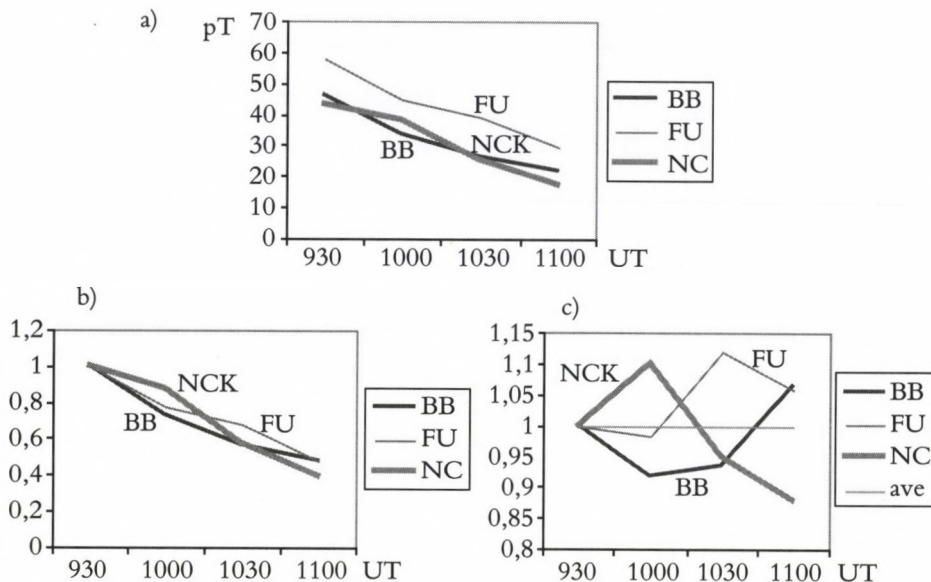


18. ábra. A 0830-1130 UT közötti négy félórás szakaszban számított Hx spektrumok BB, FU és NCK állomáson

Az esetleges csillapításnak a totalitás helyével együttesen történő mozgását elég nehéz kimutatni, elsősorban azért, mert a jelek periódusa változik a sötét folt pályája mentén, mivel, amint már említettem, az L-érték is változik a pálya mentén, még akkor is, ha a (földrajzi) szélesség állandó lenne. Ezért a következő utat választottuk: az említett MT feldolgozásból kiválasztottunk három pontot: BB, FU és NCK – ezek a totalitás pályája mentén fekszenek úgy, hogy nyugat–keleti irányban a lehetséges legnagyobb

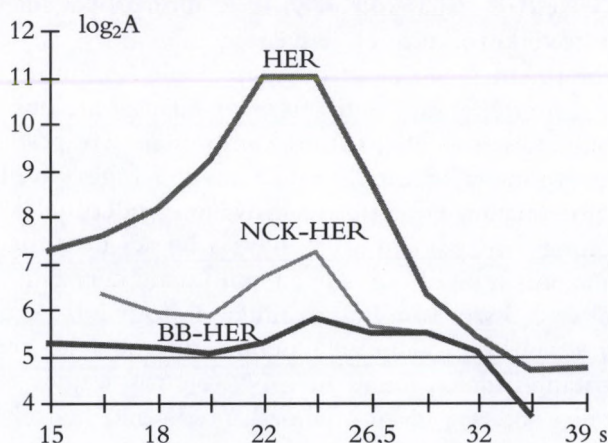
legyen köztük a távolság. HAR két okból sem szerepelhet: egyrészt kis mértékben kiesik a totalitásból, másrészt ott már túlságosan eltér a héjrezonancia periódusa a közép-európai állomásokétól. A három állomáson a napfogyatkozás körüli 4, egyenként 30 perces szakaszon meghatároztuk a spektrum csúcsát, ezek a spektrumok láthatók a 18. ábrán. Az is látható, hogy viszonylag kis mértékben, de változik a spektrum csúcsának helyzete, a legnyugatibb és egyúttal legnagyobb L-héjra fekvő BB esetén 3-4 s-mal, 10-12%-kal hosszabb ez a periódus, mint a legkeletibb, illetve legkisebb L-értékű NCK-en. A csúcshoz tartozó amplitúdókat mutatja a 19a ábra (figyelmet érdemel, hogy FU amplitúdója mindig nagyobb, mint a másik két állomásé). Ezután ezeket az értékeket normáltam a 0930-1000 UT közötti szakaszra (19b ábra), evvel az esetleg zaj hatására létrejött nagyobb amplitúdókat FU esetében kiküszöböltem, végül az időbeli változás kiküszöbölésére az egyes értékeket a három állomás átlagára normáltam, ennek eredménye a 19c ábra. Ezen már jól látható, hogy a (viszonylagos) csökkenés

Amplitúdó a spektrum csúcsán



19. ábra. a) Az előző ábrán található spektrumcsúcsok nagysága az egyes félórás időszakokban a három állomáson. b) Ezeknek az amplitúdó-értékeknek a 0930–1000 UT közötti amplitúdóra normált értéke. c) A b ábrán szereplő értékek az időbeli változás kiküszöbölése után, amikor a három amplitúdó átlagos értékére normált adatok szerepelnek

mintegy fél órával előbb jelentkezik BB esetében, mint NCK-en. FU esetében csak kis csökkenés látható, aminek oka lehet a zajosság mellett az is, hogy itt a hatás jobban szétoszlik a két vizsgált félóra között. Az is látható, elsősorban BB esetében, hogy a csökkenés nagyjából egy óráig mutatható ki, vagyis addig, ameddig a fogyatkozás tart.



20. ábra. A HER spektrum összehasonlítva a 1000–1100 UT közötti NCK-hez és BB-hez viszonyított amplitúdó-csökkenés mértékével (ezeknek az értékeknek a nulla vonala az 5 értéknél látható, valamennyi adat 2-es alapú logaritmus)

Egy már említett kérdésre is sikerült választ kapni a német adatokkal. Ugyanis NCK-nél BB lényegesen közelebb van HER konjugált pontjához, ennek megfelelően helyesebb választ ad arra a kérdésre, mi történik az erővonal másik, a napfogyatkozással ellentétes végén a vizsgált időszakban. Az eredmény a kiegészített 20. ábrán látható: a HER-NCK aránynál sokkal kisebb mértékben változik a HER-BB arány, NCK-nél mintegy 4-szeres a változás, evvel szemben BB esetében csak 1,6-szoros. Természetesen a különbség így is meglehetősen nagy, de egyrészt BB sem pontosan felel meg a konjugált pontnak, másrészt a napszakos hatás is lehet némileg eltérő, mivel a geomágneses és a földrajzi hosszúság különbsége nem azonos.

5. Az eredmények összefoglalása

A napfogyatkozás időszakában a fogyatkozás sávjában fekvő bármelyik állomás adataira tekintve azonnal nyilvánvaló, hogy nagyjából a totalitás időpontjában a geomágneses pulzációk amplitúdója nagymértékben csökkent.

Ez viszont korántsem bizonyítja azt, hogy a csökkenés kapcsolatban van a napfogyatkozással, hiszen hasonló csökkenés aznap a kora reggeli órákban is előfordult, bár akkor semmi esetre sem lehetett ez a napfogyatkozás hatása. Amit az előzőekben megpróbáltam kimutatni, az az, hogy ez a csökkenés mégis nagy valószínűséggel kapcsolatban volt a napfogyatkozással.

Sorra véve az előző szakaszokban vizsgált állomásokat, illetve állomás-csoportokat, a következők tűnnek lényegesnek:

NCK esetében nemcsak az elektromágneses jelek amplitúdója csökkent, hanem bizonyos mértékig megváltozott, vagy talán pontosabb így nevezni, megglazult a mágneses és az elektromos komponensek kapcsolata, megváltozott a két komponens közötti komplex átviteli függvény. Ez jelentheti azt, hogy a héjrezonancia és az upstream waves-eredetű jelek esetében eltér az átviteli függvény, például azért, mert a beesés nem függőleges. Ennek vizsgálata azonban kívül esik a jelen tanulmány keretein.

A BUD-dal való összehasonlítás azt mutatta, hogy a hatás ott, kis távolságra a totalitás sávjától, valamivel kisebb, ami megfelel annak, hogy a csökkenés a totalitás idején jelent meg NCK-en is, vagyis a kimutatható csökkenés a teljes sötétség időpontjához kapcsolódik, mértéke lényegesen kisebb, ha (még) nincs teljes sötétség.

HAD esetében – ez az állomás jóval nyugatabbra, nagyobb L-értéken fekszik, és kis mértékben kiesik a totalitás sávjából – a csökkenés határozatlanabb, amiben szerepe lehet annak, hogy a helyi idő szerinti korábbi időpontban jóval kisebb ott az ionoszférikus részecskesűrűség. A Hx-Hy fáziskülönbségek is arra mutatnak, hogy ott eleve gyengébb volt a jóval hosszabb periódusnál várt héjrezonancia.

A NCK konjugált pontjához viszonylag közel eső HER esetében is csökkent a különben elég erős héjrezonancia-eredetű pulzációs tevékenység, de a csökkenés kisebb volt, mint NCK esetében. Az eltérést nagy valószínűséggel az okozta, hogy a távolság túlságosan nagy NCK konjugált pontja és HER között. Ezt erősíti meg a BB állomás adataival végzett összehasonlítás.

A totalitás sávjában elhelyezkedő állomások összehasonlító vizsgálata alapján kiderült, hogy az összes állomáson létezik, a héjrezonancia periódusától függetlenül, egy mindenütt koherens, 24 s körüli periódussáv, amely minden bizonnyal az UW periódusának felel meg. Ezenkívül kimutatható, hogy az amplitúdó csökkenése a nyugatabbra lévő állomásokon, ahol a napfogyatkozás előbb következett be, szintén előbb lépett fel, és eltolódásának sebessége is nagyjából megegyezik a totalitás, a teljes árnyék mozgásának sebességével. A HER konjugált pontjához legközelebbi álló-

máson (BB) csak viszonylag kis mértékű eltérés volt az amplitúdó csökkenésében HER-hez képest.

Mindezek alapján úgy gondolom, hogy a napfogyatkozásnak, pontosabban a „rövid éjszaka” megjelenésének kimutatható hatása volt a geomágneses pulzációkra.

A felvetődött kérdések között külön említést érdemel a HER-állomáson tapasztalt, NCK-itől nagyon, a BB-itől némileg eltérő, annál kisebb mérvű amplitúdó-csökkenés. Evvel kapcsolatban egy bizonyos mértékig analóg jelenségre utalok.

Még NCK működésének kezdetén figyeltünk fel arra, hogy a geomágneses pulzációk aktivitása télen sokkal kisebb, mint nyáron. Ebben az időben váltak ismertté magnetoszférikus elektronsűrűség-adatok, californiai whistler-mérésekből levezetve. Ezek az egyenlítői síkban, nagyjából a pulzációk kialakulásának megfelelő magasságban adták meg a havi átlagos elektronsűrűség-értékeket. A két adatsor, a pulzációs tevékenység és az egyenlítői elektronsűrűség nagyon szoros kapcsolatban volt az utóbbi bizonyos alsó határáig. Olyasféleképpen próbáltuk értelmezni ezt a jelenséget, hogy nagyobb energia szükséges nagyobb részecskesűrűség esetén az erővonal menti rezonancia létrehozásához, és ehhez nagy elektronsűrűség esetén a beérkező upstream waves energiája sokszor nem elegendő. Természetes lenne, hogy ebben az esetben a rezonáns erővonal mindkét végpontján egyformán kellene jelentkeznie a hatásnak.

Az 1980-as években egy ausztrál állomás, Beveridge hosszú adatsora lehetővé tette a megfelelő összehasonlítást. Kiderült, hogy ott is télen csökken a pulzációk tevékenysége, természetesen csak nagy elektronsűrűség, tehát nagy naptevékenység idején. Sőt az is kiderült, hogy a csökkenés nagy ionoszférikus F-tartománybeli elektronsűrűséghez is kötődik, továbbá éppen az F-tartománybeli elektronsűrűség napi változását nem követi ez a „csillapítás”, hanem csak annak napi maximumától függ. Ez arra utalt, hogy a csillapítás forrását az F-tartomány felett, a plazmaszférában kell keresnünk.

A jelen esetben is arról van szó, hogy az erővonal két végén, a konjugált pontokban eltérő hatások jelennek meg, vagyis a napfogyatkozás által megzavart plazmaszféra kevésbé „engedi át” a pulzációkat, mint a másik félteke zavartalanabb plazmaszférája. Ennek a mechanizmusát egyelőre homály fedi, talán éppen a napfogyatkozás alatti mérések segítik a jelenség tisztázását.

Összefoglalva az elmondottakat, a következő kép látszik valószínűnek a napfogyatkozás idején: a fogyatkozás előtti nyugodt időszakban, legalábbis az L 2 körüli értékével jellemzett sávban, működött a hégrezonancia. A totális alatt kimaradó ionizáló sugárzás az ionoszférikus elektronsűrűség

csökkenéséhez vezetett, ez a változás pedig továbbtevéődött a magasabb tartományokba. Ennek hatására a teljes árnyék helyén a rezonanciamechanizmus megszűnt, pontosabban új paraméterű rezonancia alakulhatna ki, de ehhez bizonyos időre lenne szükség, amikor viszont már újra megváltozik, megnő a részecskesűrűség. A hatás viszonylag szűk sávot érintett, a teljes árnyék határán kívül elég gyorsan megszűnt a csökkenés, vagyis csak egyegy erővonalhéjat érint. Szemben az erővonal menti rezonanciával, az upstream waves típusú, a magnetoszférán nagyobb módosulás nélkül áthaladó jeleket ez a folyamat nem érintette.

Két, további vizsgálatot igénylő jelenségre derült még fény: az egyik a MT impedancia megváltozása a héjrezonancia megszűnésekor – ez a forrás bizonyos szerepére utalna a mágneses-elektromos átviteli függvény számértékeiben. A másik jelenség a napfogyatkozás alatt megglazuló kapcsolat a konjugált ponttal, ami viszont az állomás erővonala mentén a plazmaszféra szerepére, az eltérő plazmaszférikus-ionoszférikus viszonyok okozta hatásra utal.



A székfoglaló tartalmához képest a napfogyatkozásnak a pulzációkra gyakorolt hatásának vizsgálata folytatódott. Ebben elsősorban a bolygóközi tér adatainak felhasználása és az összes német állomás eredményeinek elemzése hozott fejlődést, de a következtetések lényegileg nem változtak. Az új eredményekről az *Acta Geodaetica Geophysica and Hung.* 2007. évi 1. számában számoltunk be, és egy népszerű cikk a *Természet Világa* 2006-os kötetében jelent meg.

A geomágneses indukciós hatásokról külön tanulmány jelent meg: Ádám, A., Verő, J., Szendrői, J.: Solar eclipse effect in geomagnetic induction parameters, *Ann. Geoph.* 23, 2005, December issue.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban kell köszönetet mondanom Szendrői Judit kollégámnak, aki rengeteg számítási munkával segített, továbbá kollégáimnak, közöttük is Bencze Pálnak, Márcz Ferencnek, akik türelmesen végighallgatták, és megjegyzéseikkel kiegészítették elképzeléseimet. Köszönettel tartozom a Kyusu Egyetemről Yumoto professzornak és csoportjának, a GeoForschungsZentrumból Lühr professzornak és csoportjának, továbbá a Cseh

Tudományos Akadémia Geofizikai Intézetéből Strestik kollégának adataik átengedéseért, továbbá a T 032 173 számú OTKA keretében kapott támogatásért.

Irodalom

- Ádám, A., Verő, J., Szendrői, J.: Solar eclipse effect in geomagnetic induction parameters. *Ann. Geoph.*, 23, 2005, 3487–3494.
- Bencze, P., Heilig, B., Zieger, B., Szendrői, J., Verő, J., Lühr, H., Yumoto, K., Tanaka Y., Strestik, J.: Effect of the August 11, 1999 total solar eclipse on geomagnetic pulsations. *Acta Geod. Geoph. Hung.*, 42, 2007, 23–58.
- Heilig, B., Csontos, A., Kovács, P.: The geomagnetic effect of the solar eclipse of August 11, 1999. *Contrib. Geophys. Geod.*, 31, 2001, 323–330.
- Korte, M., Lühr, H., Förster, M., Haak, V., Bencze, P.: Did the solar eclipse of August 11, 1999, show a geomagnetic effect? *J. Geophys. Res.*, 106, 2001, 18563–18575.
- Malin, S. R. C., Özcan, O., Tank, S. B., Tunçer, M. K., Yazıcı-Çakin, O.: Geomagnetic signature of the 1999 August 11 total eclipse. *Geophys. J. Int.*, 140, 2000, F13–F16.
- Strestik, J.: The effect of the August 11, 1999, total solar eclipse on the geomagnetic field. *Contrib. Geophys. Geod.*, 31, 2001a, 331–334.
- Strestik, J.: The effect of the August 11, 1999, total solar eclipse on the geomagnetic pulsations. *Contrib. Geophys. Geod.*, 31, 2001b, 335–338.
- Tanaka L-M, Tang, K., Yumoto, K., Trivedi, B., Kitamura, T-I.: CPM Group, Geomagnetic pulsations at the conjugate stations during the March 9, 1997, total solar eclipse, Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. D. *Earth Planet. Sci.*, 30, 1998, 81–89.
- Verő, J., Heilig B.: Az 1999-es napfogyatkozás geomágneses hatása. *Természet Világa*, 137, 2006, 440–444.
- Verő, J., Best, I., Vellante, M., Lühr, H., de Laetis, M., Márcz, F., Strestik, J.: Relations of field line resonances and upstream waves and the winter attenuation of pulsations. *Ann. Geophysicae*, 13, 1995, 689–697.
- Yumoto, K., Tachihara, H., Shinohara, M., Tanaka, Y-M., Verő, J., Wertztergom, V., Sutcliffe, P. R., Meloni, A., Palangio, P., Riddick, J. C., Toteu, S. F.: Multi-point magnetic observations during the August 11, 1999 total solar eclipse. *Preliminary results, 106th SGEPPS Fall Meeting*, Sendai, Japan, November 9–12, 1999.

XI. FIZIKAI TUDOMÁNYOK
OSZTÁLYA

Faigel Gyula

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

A SZERKEZETKUTATÁS JÖVŐJE A JÖVŐ SZERKEZETKUTATÁSA

Elhangzott 2001. szeptember 19-én

Az embereket már nagyon régóta foglalkoztatja, hogy milyen a szabad szemmel nem látható világ, a mikrovilág. Ez a kíváncsiság vezetett a 16. században a fénymikroszkóp, a 1940-es években az elektronmikroszkóp és napjainkban az atomerő-mikroszkóp felfedezéséhez. Bár az utóbbi két eszköz képes az atomi távolságok felbontására, az atomok direkt megjelenítésére, mégis kifejlődtek és használatosak más, az atomi szerkezet vizsgálatára alkalmas módszerek. Ennek oka, hogy a fenti mikroszkópiák elsősorban a minták felületéről adnak információt, ezen túl az elektronmikroszkópiához a mintát még vákuumkörnyezetben is kell tartani. Tehát szükség volt olyan eljárásokra, amelyek az anyag belsejében lévő atomi elrendeződést is megmutatják és a minta normál körülmények között levegőn van. Több ilyen eljárás is létezik, legszélesebb körben a röntgensugárzáson alapuló technikák használatosak. Munkásságom nagy része a röntgenmódszerekhez kapcsolódik. A továbbiakban ezekről lesz szó.

Miért előnyös a röntgensugárzás atomi léptékű szerkezetvizsgálatokra?

I. Röntgensugárzást könnyű előállítani.

II. Abszorpciója levegőben kicsi.

III. Az anyaggal való kölcsönhatása nem túl erős, mint az elektronok esetén, tehát a többszörös szórásfolyamatok hatása elhanyagolható, így egyszerűen értelmezhetők a mérési eredmények, és a kölcsönhatás nem is

túl gyenge, mint a neutronok esetén, ami lehetővé teszi kis mintamennyiség használatát.

IV. A hullámhossza az Angström-nagyságrendbe esik, ami az atomi méretek tartománya, így egy természetes skálát adva a szerkezet finom léptékű meghatározására.

E sok előnyös tulajdonság mellett egy komoly nehézség is adódik. Ez pedig az, hogy megfelelő optikai elemek híján nem tudunk direkt, nagyított valós térbeli képet alkotni az atomokról, mint a korábban említett mikroszkópiák segítségével, csak egy reciproktérbeli képet. Ezt úgy is fogalmazhatjuk, hogy egy kódolt képet kapunk. Sajnos ez a kép olyan, hogy ugyan megvan a dekódoláshoz a kulcs, de a fele kép hiányzik. Ha titkosíráshoz hasonlítjuk, azt mondhatjuk, hogy minden második betű hiányzik. E nehézség ellenére röntgendiffrakciós módszerekkel oldják meg a szerkezeti problémák döntő többségét.

Technikai részletekbe való elmélyülés nélkül a továbbiakban arra keresek választ, hogy ilyen adottságok mellett milyenek a jövőbeli kilátások.

Ahhoz, hogy választ adhassunk erre, egy picit a múltat és a jelent is meg kell néznünk, hiszen ebből extrapolálhatunk a jövőre. Lássuk tehát nagy vonalakban, hogyan fejlődött a röntgensugárzással való szerkezetkutatás!

A múlt század elején az egykristályokban található periodikus rend kimutatása és a rácsparaméterek, tehát a kristály metrikájának meghatározása történt meg.

Majd porminták rácsállandóinak mérése következett.

Ezután az egykristályok rácsában már nemcsak a rács méreteit, hanem az atomok elhelyezkedését is sikerült meghatározni. Először egyszerű szerkezetekre, ahol az elemi cellában néhányszor tíz atom van. Napjainkban mind bonyolultabb esetekben is jó esély van az atomok elrendeződésének pontos feltérképezésére. Itt elsősorban a fehérje-krisztallográfiára gondolok, ahol az elemi cellában sok tízezer atom is lehet.

Az utóbbi évtizedekben a számítógépek és a mérési technika teljesítőképességének növekedése lehetővé tette az atomi pozíciók meghatározását pormintákon mért diffrakciós képekből. Ennek azért van nagy jelentősége, mert új vegyületek szintetizálásakor gyakran előfordul, hogy nem lehet a mintát egykristály-formában előállítani. Azonban ilyenkor is szükség van a pontos atomi koordináták ismeretére.

Következőként említhetjük, hogy a hagyományos statikus szerkezetmeghatározáson túl lehetőség nyílt az atomi szerkezet időbeli változásának vizsgálatára is, a néhány 100 ps-os időskálán. Evvel lassú kémiai folyamatok, illetve biológiai rendszerek működésének részletei tanulmányozhatók.

Végül meg kell említeni, hogy a nagynyomású és magas, illetve alacsony hőmérsékletű diffrakciós technikák határai is kitolódtak.

A vázolt fejlődés eredményeképpen napjainkra a különböző anyagokról hatalmas mennyiségű szerkezeti információ gyűlt össze. A számos adatbank több százezer kristályos vegyület rácsállandóit, illetve atomi pozícióit tartalmazza.

Ha ily sok információt összegyűjtöttünk az anyagokról, felvetődik a kérdés: szükség van-e a jövőben is szerkezetkutatásra, ill. ennek bővítésére, új módszerek kifejlesztésére?

Válaszom egyértelműen igen. Meg is indokolnám ezt.

A modern technológiák a félvezetőipartól a fémgyártáson keresztül a biotechnológiáig egyre különlegesebb tulajdonságokkal rendelkező anyagokat kívánnak. Ez csak úgy teljesíthető, ha a szerkezetet az atomi szinten kontrolláljuk. Tehát az atomi felbontású szerkezetvizsgáló módszerek egyre jobban és egyre szélesebb körben be kell hogy épüljenek az ipari technológiákba. Emellett erős igény jelentkezik az alap kutatások területéről is, hiszen az egyes folyamatok megértése, az anyagok tulajdonságainak elméleti leírása alapvető kiindulópontnak tekintti az atomi rendet. Tehát a jövőben is lesz széles körben szerkezetkutatás, sőt várjuk annak bővülését.

Itt jutunk el ahhoz a kérdéshez, milyen is lesz a jövő szerkezetkutatása. Nos, ezt egyrészt az igények, másrészt a lehetőségek – vagyis milyen be rendezések s nem utolsósorban milyen mérési módszerek állnak rendelkezésünkre – szabják meg. Vizsgáljuk meg e két tényezőt! Kezdjük az igényekkel!

Ahogy már említettem is, sok esetben nem lehet egykristály-diffrakciós mérésekhez megfelelő minőségű mintát előállítani, mert vagy a kristályok mérete túl kicsi, vagy a kristályrács deformációja túl nagy. E probléma súlyát nagymértékben csökkentené, ha kisebb mintákon tudnánk mérni. Várható, hogy első lépésben mikrokristályokon, ez a jelenlegi kb. 100 mikronos mintaméret 1–5 mikronra való csökkenését jelenti (ez milliószor kisebb anyagmennyiség, mint amit napjainkban használunk egy mérésnél). Hosszabb távon abban reménykedünk, hogy egy-egy kis atomhalmaznak, néhány molekulának is meg tudjuk határozni a szerkezetét. Megjegyzem, hogy ezek a rendszerek már nem rendelkeznek translációs szimmetriával.

Komoly igény mutatkozik arra, hogy kövessük egy folyamat során a szerkezeti paraméterek változását. Korábban már említettem, hogy jelenleg is lehet időfüggő méréseket végezni a néhány 100 ps-os skálán. Ezek a mé-

rési technikák azonban csak szűk körben alkalmazhatók, és az időbeli felbontás sok esetben nem elég. Ha pl. követni szeretnénk egy autó kipufogójában elhelyezett katalizátor szerkezetének finom változásait, ettől jobb felbontásra van szükség. Még a biológiában is, ahol a folyamatok lassúak, gyakran jobb időfelbontás kellene. Mit várhatunk ezen a területen? 10–15 éves távon 3 nagyságrend javulás prognosztizálható. Vagyis 100 fs-os lépéseket tehetünk az időben. Itt is tennék egy megjegyzést, akárcsak az előző pont végén. Vegyük észre, hogy ez az idő már sokkal kisebb, mint a rácsrezgések karakterisztikus ideje, tehát nem egy átlagként jelennek meg az atomi pozíciók, hanem egy pillanatképként!

Végül tovább szeretnénk tágitani az extrém kísérleti körülmények határait. Például jó lenne olyan mintakörnyezetet előállítani, amilyen a Föld mélyén vagy a nagybolygókon uralkodik. Az anyag itt kialakuló formáinak megismerése nemcsak tudásunkat bővítené, hanem a jövő gyakorlata számára is fontos lehet.

Biztos, hogy e három pontban felsoroltak mellett még találunk más partikuláris igényeket, de úgy gondolom, hogy e három irányvonal lefedi a terület nagyját.

Lássuk most, hogy milyen eszközök, feltételek állnak rendelkezésünkre a fenti igények kielégítésére!

A berendezések oldaláról a három alapvető elem:

- röntgenforrás
- detektor
- számítógép.

A számítógépek teljesítőképességének növekedése jól megbecsülhető az elmúlt évtizedekben bekövetkezett fejlődés üteméből. Evvel nem kívánok most foglalkozni.

A detektorok tárgyalása sok technikai részletet kíván, ezért csak a fejlődés irányát jelölném meg. Azt várjuk, hogy a pontszerű detektálást kiszorítja az 1 és 2 dimenziós helyzetérzékeny detektálás. Evvel párhuzamosan javul a detektorok energiafelbontása, és nő a sebessége.

Talán a mérések legalapvetőbb eleme a röntgenforrás. Ezekről feltétlenül picit több szót kell ejtenünk. Napjaink legjobb forrásai a szinkrotron-sugárforrások.

Ezek a nagy berendezések a nap 24 órájában jó minőségű és nagy intenzitású próbanyalábot biztosítanak a kísérletezőknek. Mit jelent ez a „jó minőség” jellemző paraméterekben? Ezt természetesen csak összehasonlításban van értelme vizsgálnunk. Egy jó referencia a szinkrotronok mellett ma használatos hagyományos röntgenerátorok.

	Szinkrotron	Hagyományos röntgen
Időben	impulzusszerű	folytonos
Térben	irányított	mindenfelé sugároz
Polarizáció	lineáris (szabályozható)	polarizálatlan
Intenzitás	nagy	kicsi
Fényesség	nagyon nagy	kicsi

A fenti táblázat világosan mutatja, hogy a szinkrotronsugárzás időbeli, térbeli, polarizációs, intenzitás- és fényességbeli tulajdonságai egyaránt felülmúlják a hagyományos forrásokét.

A jövőben várható a szinkrotronok paramétereinek folytonos javulása. Azonban megjelentek, ha még csak tervekben is, a jövő új forrásai, amelyek hasonló minőségi ugrást eredményeznek majd a szinkrotronokhoz képest, mint a szinkrotronok a hagyományos forrásokhoz képest.

Ezek a lineáris gyorsítókra alapozott szabadelektron-lézer típusú sugárforrások. Tulajdonságaik közül csak két paramétert emelnék ki, a fényességet és az időszerkezetet.

E források fényessége 8-10 nagyságrenddel meghaladja a szinkrotronokét, és az impulzushossz 3 nagyságrenddel kisebb, mint a szinkrotronoknál.

Ez új utakat nyit a szerkezetkutatásban. Természetesen a régi mérési módszerek is sokat profitálhatnak a jobb forrásból, de a jó kihasználáshoz új mérési eljárásokra lesz szükség. Ilyenek kidolgozásába kapcsolódtunk be, és a következőkben e munkáról adok rövid áttekintést.

Ahogy már korábban is jeleztem, igen erős az igény egészen kis nem periodikus objektumok szerkezetének meghatározására, különösen a biológia oldaláról. Igen fontos lenne például egy nem kristályosítható egyedi vírus szerkezetének meghatározása, vagy annak megfigyelése, hogyan támad meg egy sejtet egy vírus, de sok példát mondhatnánk a kémia vagy szilárdtestfizika területéről is, ahol kis atomcsoportok tulajdonságainak felderítése a cél.

Egy kis objektum leképezése első látásra nem tűnik nehéznek – hiszen ha a mintaméret csökkenésével arányosan növeljük a forrás fényességét, amit a szabadelektron-lézerek lehetővé tesznek, akkor egységnyi idő alatt ugyanannyi foton fog szóródni, mint a nagyobb mintáról. Tehát azt várjuk, hogy egy hagyományos diffrakciós mérésből megkapjuk az atomi szerkezetet. Azonban részletesebben megvizsgálva a problémát komoly akadályokba ütközünk.

Az első, hogy mivel a részecskénk nem egy periodikus objektum, nem egy erős diffrakciós csúcsokból álló szórásképet kapunk, hanem egy elkent

folytonos intenzitáseloszlást. Ebből hagyományos kiértékelő módszerekkel nem lehet a szerkezetet megkapni. A második probléma a sugárkárosodás. Mivel egy kis objektumra hatalmas intenzitást koncentrálnak, és nemcsak a szerkezeti információt hordozó rugalmas, hanem rugalmatlan szórás is van, sőt ez durván egy nagyságrenddel gyakoribb, mint a rugalmas, nagy energiát közlünk a mintával. Könnyen kiszámolható, hogy a mintánk sokkal hamarabb plazmává változik, mint ahogyan elegendő mennyiségű rugalmasan szórt fotont detektálnánk. A fenti problémák megoldásán dolgozunk munkatársaimmal. Azt vizsgáljuk, hogy milyen módon tudjuk az új sugárforrásokat optimálisan kihasználni.

E kutatás nulladik lépéseként kollégámmal, Tegze Miklóssal kidolgoztuk az atomi felbontású röntgenholográfia kísérleti technikáját. Ha röviden össze akarom foglalni, miért is jó a holográfia, akkor visszatérve a titkosírás-hasonlathoz, ezzel a módszerrel a hiányzó minden második betűt is megmérjük, és így a dekódolás könnyebb lesz és egyértelmű.

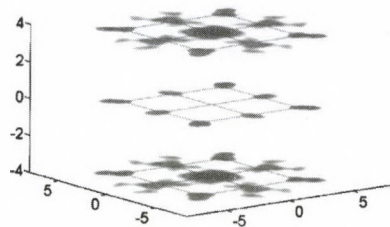
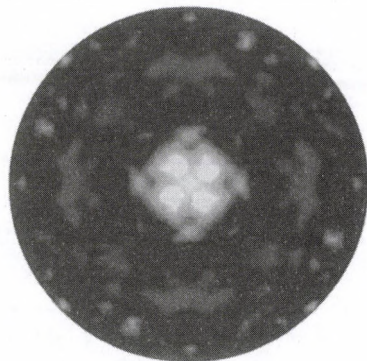
Az utóbbi évek holográfiával kapcsolatos eredményeiből mutatnék néhány példát.

Az első mérésünkkel a SrTiO_3 -ban a Sr-atomokat képeztük le (1. ábra) [1]. A hologramból számítógépes kiértékeléssel állítjuk vissza az atomok 3D képét (1. ábra) [1].

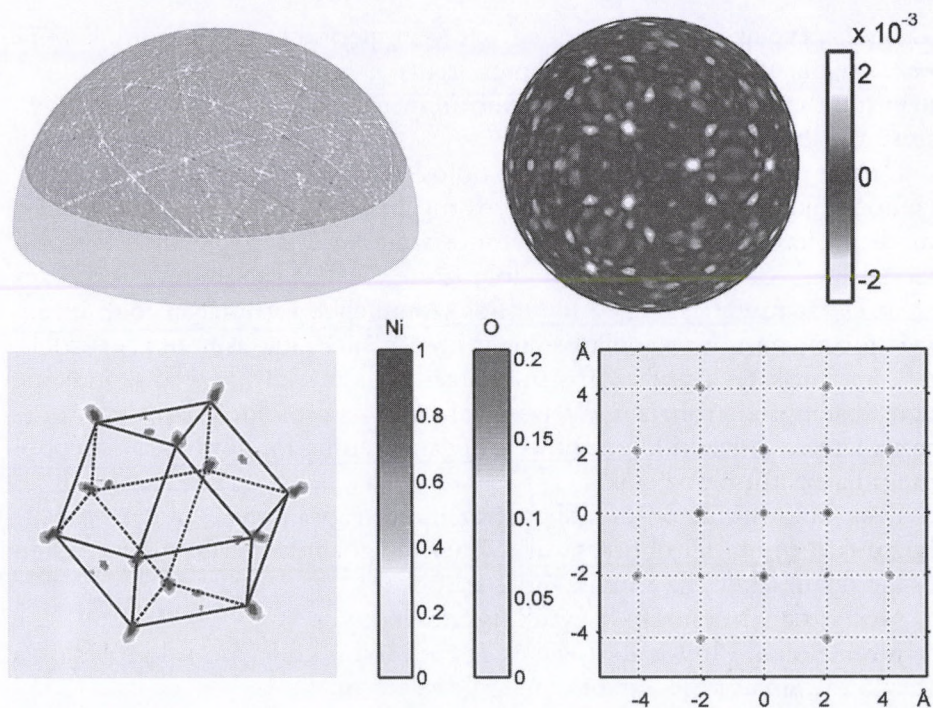
A mérés továbbfejlesztésével sikerült elérnünk, hogy könnyű atomokat is, mint például az oxigén, lássunk a nehéz erősebben szóró atomok mellett.

Az ábra NiO -ban a Ni-atomok körüli rendet mutatja. Világosan feltűnnek az oxigénatomok is (2. ábra) [2].

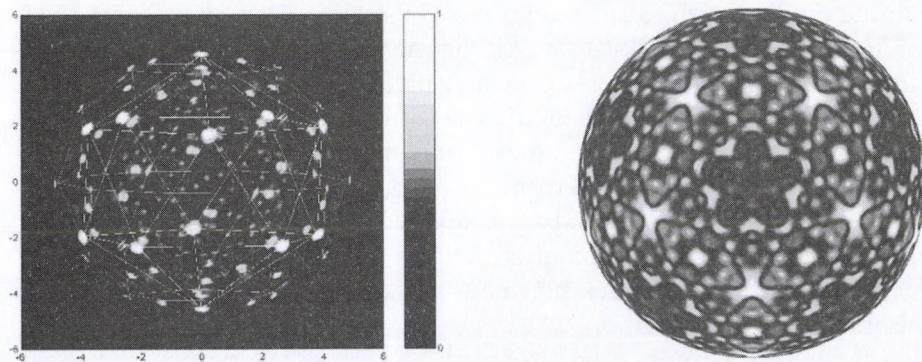
Végül egy AlPdMn kvázikristályban a Mn-atomok körüli atomi rendet sikerült leképeznünk (3. ábra) [3]. Ennek jelentősége, hogy a kvázikristályokban található atomi dekorációt elsőként mértük meg direkt módon.



1. ábra. A SrTiO_3 kristályban a Sr atom környezetének holografikus képe (felső ábra).
A hologramból rekonstruált atomi rend (alsó ábra).



2. ábra. Egy NiO-egykristálymintában található nikkel- és oxigénatomok mért fluoreszcens intenzitása (bal felső kép), az ebből származtatott hologram (jobb felső kép), a közeli atomok rekonstruált képe (bal alsó ábra), egy kiválasztott síkon elhelyezkedő atomok képe (jobb alsó kép)



3. ábra. Egy AlPdMn-kvázikristályban a Mn körüli atomok hologramja (jobb oldali kép), az atomok 3D elrendeződése (bal oldali kép)

Visszatérve az alapproblémához, kis, nem periodikus objektumok szerkezetmeghatározásához, ez a mérés, tehát a holográfia elvben alkalmas ilyen rendszerek vizsgálatára, és több információt hordoz, mint egy egyszerű rugalmas szórási kísérlet.

De mit tegyünk, ha nem tudunk holografikus mérést végrehajtani mintánkon? Ekkor marad a hagyományos rugalmas szórás. Milyen kiértékelési módszert használjunk, hogy a folytonos szórásképből megkapjuk az atomi szerkezetet? Ezen a problémán dolgozunk Oszlányi Gáborral. Részletes elemzés azt mutatja, hogy a folytonos szórásképben valójában több információ van, mint a periodikus objektum esetén Bragg-csúcsokkal tűzdelt, de a reciprok tér minden más pontjában nulla értéket felvevő szórásképben. Korábbi asztrofizikai kutatásoknál használt képfeldolgozó algoritmusokra támaszkodva kidolgoztunk egy eljárást, ami a folytonos szórásképből megadja az atomi pozíciókat.

Ezek után mindenki mondhatja, ez mind nagyon szép, de nem foglalkoztunk a minta felrobbanásával. Minek dolgozunk mérési módszereken és kiértékeléseken, ha a minta úgyis felrobban?

Nos, ezt a kérdést sem hagytuk figyelmen kívül.

Jurek Zoltán PhD-hallgatóval és Tegze Miklós kollégámmal próbáljuk a lezajló folyamatot megérteni és megoldást találni.

Hajdú János ötletéből indulunk ki [4]. Ez a következő: bár tudjuk, hogy a minta a mérés hatására felrobban, de gyűjtsünk információt olyan rövid ideig, hogy ezalatt az atomoknak ne legyen ideje számottevő elmozdulásra. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy egyetlenegy röntgenimpulzus, tehát 100 fs vagy annak töredéke alatt kell egy teljes szórásképet felvenni. Ahhoz, hogy eldönthessük, ez járható út-e, modelleznünk kell a minta egy impulzus alatti viselkedését. Részletesen megvizsgálva kiderül, hogy elég rövid idő alatt (ez kb. 5fs) az atomok tényleg nagyon kicsit mozdulnak. Sajnos ez az út mégsem járható. Mégpedig nem azért, mert, az atomok elmozdulnak, hanem azért, mert a mintából elfogynak az elektronok, amik a fotonok szórását okozhatnák. Az erős röntgensugárzás és az ezáltal kiütött elektronok lavinaszerűen további elektronokat ütnek ki, és igen rövid idő alatt atomjaink teljesen ionizálódnak. Mivel ugyanekkor a pozitív ionok mennyisége nő, és a kilökött elektronok energiája egyre kisebb, ezek már nem tudják elhagyni a rendszert, és egy töltött plazma keletkezik.

A fentiekből kitűnik, hogy az egyedi részecskék leképezésének problémáját még nem oldottuk meg, valamilyen eredményt azért máris elértünk. Megmutatható, hogy a hagyományos, hosszú idejű, statikus méréshez ké-

pest jelentősen növelhető a maximálisan megengedett sugárdózis, ha a mérést gyorsabban hajtjuk végre.

Ezen túl sokat tanultunk az ilyen kis rendszerek nagyon intenzív röntgenimpulzus hatására mutatott viselkedéséről. Napjaink egy divatos kutatási iránya az intenzív lézerfény és anyag kölcsönhatása. Eredményeinket tanulságos összevetni az ilyen kutatások eredményeivel. Ugyan most nincs idő a részletes tárgyalásra, de annyit megemlítenék, hogy az ott felfedezett és tanulmányozott Coulomb-robbanás röntgenimpulzus esetén jelentősen eltérően zajlik. Várható, hogy a számolásaink mintegy melléktermékeként érdekes, új eredményeket kapunk a plazmafizika és a Coulomb-robbanások területén.

Végül még két gondolatot szeretnék az elmondottakhoz hozzátenni.

A jövőbe nehéz kitekinteni, általában a dolgok másképp alakulnak a valóságban, mint ahogy azt előzetesen elképzeljük. Ezért lehetséges, hogy a szerkezetkutatás jövője és a jövő szerkezetkutatása más lesz, mint ahogy körvonalaztam. Azonban a terveink és munkánk iránya ha vázlatosan is, de látható volt. És ez a legfontosabb, hiszen tervek nélkül kutatni nem igazán lehet, és legfőképpen nem szabad.

Végül szeretném megköszönni munkatársaimnak a sok segítséget és azt, hogy egy olyan munkahelyi környezetet alakítottak ki, ahol öröm dolgozni, és eredményes munkát lehet végezni. Köszönöm az intézet jelenlegi és volt vezetőjének támogatását és családom türelmét és gondoskodását. Végül, de nem utolsósorban szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik megtiszteltek bizalmukkal, és támogatták akadémikusi megválasztásomat.

Irodalom

1. Tegze, M.–Faigel, G.: *Nature* 380 (1996), 49–51.
2. M.Tegze, G. Faigel, S.Marchesini, M. Belakhovsky, O. Ulrich: *Nature*, 407 (2000), 38.
3. Marchesini, S., Schmithüsen, F. Tegze, M., Faigel, G. Calvayrac, Y., Belakhovsky, M., Chevrier, J., Simionovici, A.: *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000), 4723.
4. Neutze, R., Wouts, R., van der Spoel, D., Weckert, E., Hajdu, J.: *Nature*, 406 (2000), 752–757.

Patkós András

AZ MTA LEVELEZŐ TAGJA

A VÁKUUM VÁLTOZATOSSÁGA (DESCARTES ÉS PASCAL KÖZÖTT)

Elhangzott 2001. október 31-én

Bevezető gondolatok

Előadásom a részecskefizikai vákuum természete megértésének mai helyzetéről szól. E beszámolót szilárd tényekre, illetve a tudományos közvélekedés által elfogadott elméleti előrejelzésekre alapozom. Azonban a mai vissza nem térő alkalmat arra is szeretném felhasználni, hogy szóljak a részecskefizika előrehaladásához, illetve annak némelykor égető hiányához fűződő általánosabb gondolataimról is. Olyanokról is, amelyeknek a matematika nyelvére való lefordítására tehetségem nem látszik elegendőnek.

Karteziánus alapállásomat akarattal sem titkolhatnám. A modern tudomány átütő sikerét az az immár több száz éves gyakorlat hozta meg, amely mindig képesnek bizonyult a vizsgált jelenséget jellemző „alaknak és mozgásnak” a megragadására, az ezekből következő koherens értelmezésre és előrejelzésekre levonására. A descartes-i módszert magától értetődő munkaeszközként kaptam tanítóimtól és adom én is tovább tanítványaimnak.

A legutóbbi években a részecskefizika törvényeinek érvényességét a mikrovilágba a proton átmérője századrészének megfelelő skáláig lehatolva, három-négy értékes jegy pontosságával ellenőrizték. A még kisebb méretek világába való kiterjesztés lehetséges módzatait tudományos-fantasztikus írók irigységét kiváltó elképzelésekkel keresik. Sokan megkérdőjelezzik e javaslatok tudományos komolyságát, felróják a részecskefizikusoknak, hogy lezáratlan kérdéseket hagynak megválaszolatlanul a világlapok első oldalaira kerülést ígérő szenzációs gondolati mutatványo-

kért. Az elképzelések ellenőrzésére szolgáló kísérleti tervek rohamosan növekvő költségei is szaporítják e kutatási terület kritikusaik számát. E körülmények erősítik fel Blaise Pascalnak, Descartes máig egyetlen méltó ellenfelének a descartes-i módszer határait nem ismerő alkalmazhatóságát megkérdőjelező kritikáját:¹ „Nagyjából meg kell állapítanunk: »Minden alakban és mozgásban történik« (Descartes), mert ez így igaz. Ám megmondani azt, hogy milyenekben, és megszerkeszteni a gépet, ez már nevetséges. Mert haszontalan, mert bizonytalan és fáradságos.”

Kutatói látásmódomban egyre nagyobb súlyt kap a pascali kritika felelős megfontolása. Alább az ő értékrendjével is igyekszem szembesíteni az elemi részek világa lényegének, a vákuumnak a természetét feltérképező kutatásokat.

A vákuum szó köznapi jelentésének legtömörebb megfogalmazását a *Consise Oxford Dictionary*-ben találtam meg: „Space entirely devoid of matter” (teljességgel anyagmentes tértartomány).

Közvetlen e meghatározást követően az értelmező szótár a híres arisztotelészi elvet idézi fel: „A Természet retteg a vákuumtól”, azaz a vákuum nem létezhet! Nos, az univerzum belátható tartományában, amelynek mérete 10^{28} cm, átlagosan 420 foton és 153 neutrínó van köbcentiméterenként. Az anyag egyéb formáinak átlagos előfordulása még ennél is nagyságrendekkel ritkábbnak mutatkozik. Az Univerzum anyagát egyenletesen szétszórva, közel százmilliárdszor jobban közelítjük meg a vákuum szótári definícióját, mint arra az emberi technika mindmáig képesnek bizonyult.

Tehát az univerzum egészének tulajdonságaira, időbeli változásaira vonatkozó kutatás – az elképzelhető legtökéletesebb vákuumfizika. Az anyagtól mentes tértartomány, a vákuum pedig az a legkisebb energiájú kvantumfizikai állapot, amelynek az anyag legegyszerűbb megjelenési formái, az elemi részecskék az elemi gerjesztései. Ezek a gerjesztések valójában az alapállapot természetéről adnak hírt.

Ezen a ponton szeretnék részletesebben idézni Pascal művéből. Ez az idézet² kifejezi mélységes kételkedését a mindenség emberi megismerhetőségében, ám egyben tudománytörténeti korszakok kutatási eredményeinek szintézisét megelőlegező látomást is nyújt a kétféle végtelen, az óriási

¹ B. Pascal: Gondolatok. Pődör László fordítása. LAZI, 2000 (a továbbiakban: BPP), 31. oldal 79. szakasz (alább mindig e kiadás oldalszámaira hivatkozom).

² BPP 25. oldal 72. szakasz.

és az egészen kis méretek törvényszerűségeinek elszakíthatatlan összekapcsolódásáról.

„Természetünknel fogva sokkal képesebbnek érezzük magunkat arra, hogy eljussunk a dolgok középpontjához, mint arra, hogy átfogjuk kerületeket; a világ látható kiterjedése szemlátomást meghalad bennünket; mivel azonban a kis dolgokat mi haladjuk meg, azt képzeljük magunkról, könnyebben meg tudjuk őket ragadni, holott semmivel sem kevesebb képesség szükséges a semmiig, mint az egészhez való eljutásig: végtelenül nagy kell az egyikhez és a másikhoz is. Véleményem szerint az az ember, aki meg tudná érteni a dolgok végső elveit, képes lenne végül megismerni a végtelent is. Az egyik a másik függvénye, az egyik elvezet a másikhoz. E végletek érintkeznek, egymástól eltávolodva újra találkoznak, egymásra lelnek Istenben, de egyedül Istenben.”

A részecskefizika és a kozmológia összefonódó kutatásai a Descartes útját járó *ember alkotta tudomány* erőfeszítéseit példázzák a mikroszkopikus semmihez és az univerzális végtelenhez vezető utak racionális követésére. Ezen az úton a természetén kívül vagy afelett álló hatóerőt nem tételezünk fel. Ugyanakkor Pascal sejtését igazolva ma világosabb, mint valaha, hogy a kozmikus igazság két, látszólag ellenkező irányban induló keresésének „egymásra lelése” és az együttes erőfeszítés eredményessége adja majd meg a választ arra a sokakat sokféle szándékkal izgató kérdésre, hogy az emberiség megőrizheti-e az elemi részek világának még mélyebb rétegei iránti kíváncsiságát.

A részecskefizikai vákuum szerkezeti szilárdsága és gondolati törékenysége

A mikrofizikai vákuum kutatása során fellépő jelenségeknek a kvantumtérelmélet fogalomkörében adható „alak és mozgás”. A 20. század hatvanas-hetvenes éveiiig kérdéses volt, hogy létezik-e egyáltalán valamiféle forma, amelyben a vákuumról és a vákuumbeli mozgásokról gondolati ellentmondások nélkül szólhatunk. A részecskefizika standard modelljét immár egyetlen rajzlapra is felvázolhatjuk. A kvarkok és a leptonok háromszor két részecskét tartalmazó családait körüllegik a három mikrofizikai kölcsönhatás erőter-kvantumai. A kép háttérében rejtőzik a tömeg tulajdonságának mikrofizikai szintű értelmezéséhez nélkülözhetetlen, „bújkaló” Higgs-részecske.

Ezt az egyszerű képet három, a kvantumtérelmélet alapelveit érintő, viszonylag gyorsan egymásra következő és egymással kölcsön is ható előrelépésnek köszönhetjük.

Az első: a vákuumbeli megszüntethetetlen nagyfrekvenciás mozgás figyelembevétele az alacsony frekvenciás megfigyelhető mennyiségek mért értékeinek elméleti értelmezésében. Ezt a részecskefizikusok szemléletét alapvetően megváltoztató eljárási keretet renormalizációs csoportnak hívják (K. Wilson, 1967–1972).

A második: az alapvető kölcsönhatások értelmezésére alkalmas általános elméletosztály felismerése, más szóval a nem abeli térelméletek kizárólagos alkalmazása az elemi részecskék kölcsönhatásainak értelmezésére (S. L. Glashow, A. Salam, S. Weinberg, M. Gell-Mann, H. Fritsch, H. Leutwyler, 1964–72).

Ezt követte harmadikként a kísérleti előrejelzéseket eredményesen megvalósító részletes renormalizációs eljárás kidolgozása és alkalmazása az elektrogyenge és az erős kölcsönhatásokra (G. 't Hooft, M. Veltman, D. Gross, F. Wilczek, D. Politzer, 1971–1974).

A vázolt elméleti áttörés készítette elő az egyenrangúan és párhuzamosan fejlődő nagyenergiás részecskefizikai kísérletek tapasztalásainak értelmezését. A kvarkok dinamikai hatásának kimutatása J. I. Friedmann, H. W. Kendall, R. E. Taylor munkásságának köszönhető (1968–72). Az új kvarkok kötött állapotainak felfedezése és a kvark-„atomok” spektroszkópiája S. C. C. Ting, B. Richter és L. Lederman munkásságából nőtt ki (1973–77). A fejlődés első szakaszát betetőzte az elektrogyenge kölcsönhatást közvetítő erőterek kvantumainak kimutatása (C. Rubbia, S. van der Meer, 1983–85). E jelenségek elméleti reprodukálása rögzítette le a végtelen sok elméletileg lehetséges világ között annak az egynek a mikroszkopikus paramétereit, amelyben élünk.

A kísérleti felfedezések sorában a leptonok harmadik csoportját megnyitó τ -lepton (M. Perl, 1975) csak 2000-ben követte a Fermi Nemzeti Laboratóriumban (Batavia, USA) a hozzátartozó neutrínófajta közvetlen kimutatása. Ugyanott fedezték fel 1994–95-ben a hatodik kvarkot, amelyet t-kvarknak hívnak.

Az elemi részek felfedezéstörténetének utolsó két évtizede a vákuumban, azaz az univerzum kvantumalapállapotában rezgő részecske-antirészecske párok tér-időbeli szétválasztásával, a vákuum polarizációjának módszerével vezetett az egyre nehezebb nyugalmi tömegű vákuumgerjesztések megtalálásához. A tau-lepton, a c-kvark, a b-kvark és a t-kvark megismerését, a molekulaszervezet témaköréből véve az analógiát, ahhoz

hasonlíthatjuk, amikor valamely anyagmintának növekvő frekvenciájú fénnel való megvilágítása során az alkotórészek alkotta alapállapotú kvantumoszillátorok rezonáns rezgésre készítve megmutatkoznak. A vákuum tehát közönséges, polarizálható anyag.

Megkérdendő, hogy mennyire igazolható a kvark és lepton oszcillátorok állandósult jelenléte a vákuumban.

A részecskék táblázatának bemutatásakor illik megemlíteni, hogy e részecskék többségét az elektromos töltésre érzékeny kölcsönhatásaik révén mutatták ki. A részecskedetektorok működése a Wilson-kamrától az ún. sokdrótos kamráig ezen a kölcsönhatáson alapszik.

Mi lenne, ha olyan detektorokat használhatnánk, amelyek a foton nehéz „testvére”, a Z-bozon által megvalósított gyenge kölcsönhatásra lennének közvetlenül érzékenyek? Azt a nem magától értetődő választ kapjuk, hogy a gyenge vákuumpolarizációt előidéző, növekvő frekvenciájú Z-tér ugyanazokat az oszcillátorokat érzékeli, mint a vákuum elektromágneses polarizációja. Végül a harmadik részecskefizikai kölcsönhatás, az erős kölcsönhatási erőter kvantumaival, a gluonokkal előidézett vákuumpolarizáció is ugyanazoknak a kvark oszcillátoroknak a jelenlétét mutatja ki, mint az elektromágneses hatás.

Tehát a vákuum oszcillátor szerkezete a molekulákéhoz hasonlóan állandósult alkotórészeket mutat. A fizikában ezt tekintjük az objektív létezés ismervének. Úgy tűnik, sikerült megragadnunk a vákuum „alakját és mozgását”.

S számításaink során mégis állandóan szakadékok között lavírozunk. A vákuumra vonatkozó ismereteink legalább egy lényeges hiányosságáról a legújabb kísérletek tükrében immár nem terelheti el a figyelmünket a negligálásával végzett korábbi elemzések csodás sikere.

Az elmúlt fél évtizedben a csillagászati detektorok gyors tökéletesedésével olyan pontosságú adatokhoz jutottunk az univerzumnak a gravitációs kölcsönhatást is tükröző állapotáról, amelyek ismeretében számszerű becslés adható az abban ma jelen lévő energia sűrűségére. Ez az érték sok-sok nagyságrenddel kisebb a standard modell oszcillátorainak vákuumrezgési energiáit összesítve adódó becslésnél. A vákuum e tulajdonsága előtti tanácstalanságunkat kifejezve, ezt az eltérést szokás a modern tudomány legrosszabb elméleti jóslataként is emlegetni.

Felrémlik a Pascalt állandó fizikai rettegésben tartó szakadék, amely elnyelheti a vákuum kvantummechanikai konstrukcióját. A rejtély megfejtésére a részecskefizikusok a standard modellnek ismeretlen részecskefajtákat feltételező, ún. szuperszimmetrikus kiterjesztésével, azaz a vákuum

„alakjának” módosításával igyekeznek javaslatot tenni. Eszerint minden elemi rész szuperpartnert kapna, amelynek vákuumrezgési energiája éppen ellenkezője a partnerének. Ám a szuperszimmetria természeti jelenlétére vonatkozó bizonyítékok jelenlegi teljes hiánya könnyen kihívna a pascali kritikát erről az elképzelésről: „Nyugodtan rohanunk a szakadékba is, ha sikerült valamivel eltakarnunk a szemünk elől.”³ A szuperszimmetria csodálatos matematikai konstrukciója egyelőre inkább hat fizikusi látásunkat elfedő „kendőként”, mint a kísérleti felfedezőknek világos irányt mutató programként.

A könnyű elemek kozmikus elterjedtségére vonatkozó megfigyeléseknek és nukleáris kozmológiai magyarázatuknak a teljes anyagsűrűség csillagászati adatával való összevetése arra a konklúzióra vezet, hogy a szoros standard modellbe tartozó anyag mennyisége nem több, mint 5%-a az univerzum teljes energiatartalmának. A szuperszimmetrikus vagy más kiterjesztés révén bővített táblázatba foglalt ún. sötét anyaggal együtt sem érik el a 35%-os részesedést. A maradék jelenlétét csak annak (anti)gravitációs hatásából vették észre, egyéb ismert kölcsönhatásban nem látszik részt venni. Számomra ez tény a legtermészetesebben utal arra, hogy nem végleges a természetben ható kölcsönhatások általunk megismert listája.

Nem tudhatjuk, vajon megőrzi-e a még feltáratlan kölcsönhatások vákuumpolarizációs hatása a vákuum gerjesztési módusairól jelenleg alkotott képünket. A sötét energia, a sötét anyag és az eddigi részecskefizikai kísérletekben megismert anyag közötti kölcsönhatás olyan gyenge, hogy megismerését nem annyira a szubnukleáris gyorsítós, inkább a makroszkopikus méretek tartományában végzett, ugyanakkor a részecskefizikai pontosságot elérő megfigyelésektől várhatjuk. Az új stílusú „megfigyelő részecskefizika” távlatait szépen példázza a közelmúltban felismert neutrínóoszilláció. Ez a Nap–Föld távolságon észlelhető jelenség „láthatóvá” tett egy eddig nem észlelt szabadsági fokot, amely egyaránt igényli az univerzum kozmikus történetére, valamint a gyenge kölcsönhatás természetére vonatkozó elképzeléseink legalábbis részleges újraértékelését.

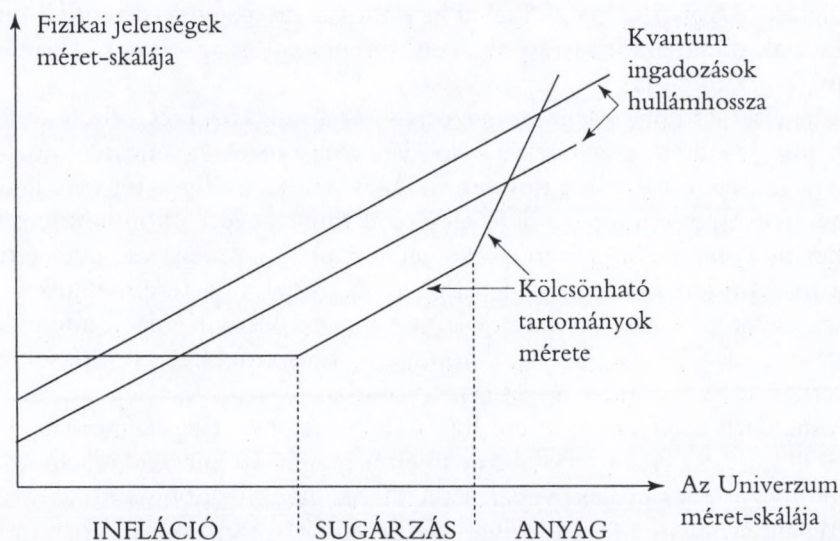
³ BPP 64. oldal 183. szakasz.

A részecskefizikai vákuum kozmológiai léptékű változásai

A vákuum mai állapotára vonatkozó kutatás sikereinek és hiányosságainak áttekintése után rátérek az alapállapotban az univerzum története során bekövetkezett változásokra vonatkozó kutatások helyzetképre.

A legutolsó tíz év rendkívüli sikereket hozott a kozmikus háttérsugárzásnak az észlelési iránytól való függetlensége igen kisfokú sérülésének megméréseiben. Az égbolt különböző irányából érkező intenzitás ingadozásainak multipólus-analízise határozott struktúrát rajzol ki. Az általa hordozott kozmikus információ értelmezése során lehetőség kínálkozik az univerzum teljes energiasűrűsége mellett a protonokba és neutronokba tömörült barionikus anyag mennyiségének meghatározására is. Ennek az állításnak a háttere a következő.

Az ősrobbanást követően az univerzum extrém gyors tágulási szakaszon ment át (1. ábra). Ebben az időszakban a kölcsönhatásokkal átszőtt, azaz kauzálisan összekötött tértartomány (a láthatár avagy horizont) mérete állandó volt. Ezért a tágulással növekvő hullámhosszú kvantumfluktuációk hamarosan a horizonton kívülre kerültek. Ezt követően a táguló metrikát követve amplitudójuk kölcsönhatásmentesen növekedett.



1. ábra. A kölcsönhatásokkal okságilag összekapcsolt tartomány (a horizont) méretének és a kvantumfluktuációk hullámhosszának változása az univerzum korai fejlődési időszakában

Az inflációs szakasz az elemi részek forró egyensúlyi gázának létrejöttekor ért véget. Az egyensúly „megszületését” követően a horizont növekedési üteme meghaladta a fluktuációk hullámhosszának növekedését (az ún. sugárzási, majd az anyag dominálta korszakokban egyaránt). Ezért a különböző hullámhosszú sűrűség-ingadozások újra a horizont alá kerültek, és oszcillációra készítették a sugárzás és anyag csatolt rendszerét. Amikor a H-atom rekombinációját követően a kozmikus elektromágneses sugárzás lecsatolódt az univerzum anyagáról, „beléfagyott” az utolsó kölcsönhatási időszakban érvényesülő sűrűség-ingadozásoknak a gravitációs potenciált moduláló lenyomata. Ezt az információt hozza el a háttérsugárzás hőmérsékleti ingadozása az asztrofizikai vizsgálódás detektoraihoz.

Ezen ingadozások hullámhossz szerinti megoszlásának a természetéből kiindulva kell megértenünk, hogy miért szűnt meg az anyag az idő tájt százvezred-részpontossággal fennálló homogén eloszlása. Ez az a kulcsmozzanat, amely elvezet a galaxisokat létrehozó strukturálódáshoz és végső soron a csillagok és a bolygók létrejöttéhez is.

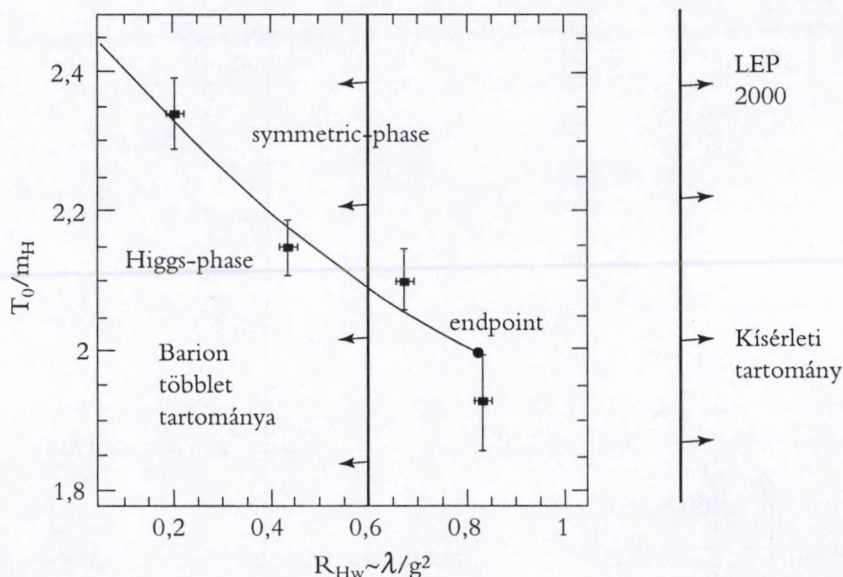
Az egyensúlyi forró vákuumállapot kozmikus „születési” folyamatát megelőző inflációs időszak felderítése a kvantumterek időben változó, egyensúlytól távoli dinamikájának megismerését igényli, amit jelenleg a kvantumtérelmélet legizgalmasabb kutatási irányának tartok.

A kozmikus „történelemnek” következő nagy állapotváltozása a tömeg „születése”. A mai részecskefizikai közfelfogás ezt a standard modell hipotetikusnak megmaradt utolsó sugárzási terének, a Higgs-térnek a kondenzációjához kapcsolja.

A legelterjedtebb és legkidolgozottabb az a megközelítés, amely feltételezi, hogy a Higgs-részecskék kicsapódása már a forró egyensúlyi „gőzből” történt (2. ábra). Miután a kondenzációnak az oka a Higgs-tér önkölcsönhatása (jele λ), és ennek erőssége még nem ismert, ezért a kondenzáció következményeit e paramétert széles tartományban mozgatva igyekeztünk feltárni. Minden λ -érték egy létező világot jelöl. A térelméletek tulajdonságainak tisztázása eredményeként e hipotetikus világok mindegyikére részletes jóslatok tehetők. Megmondható, hogy mekkora hőmérsékleten következett be a kondenzációs fázisátalakulás.

A standard modellt építhető hipotetikus világok „fázisdiagramját” 1993 és 1998 között egyre pontosabban sikerült meghatározni. A 2. ábrán közölt diagram az ötéves projekt végén született, az egyik legpontosabb ábrázolás.

Pályafutásom során mindeddig ebben a kutatási időszakban éreztem legjobban egy versengő nemzetközi együttműködésben való részvétel stimuláló és a felmerülő akadályokon való túllendülést megkönnyítő hatását. A Keijo

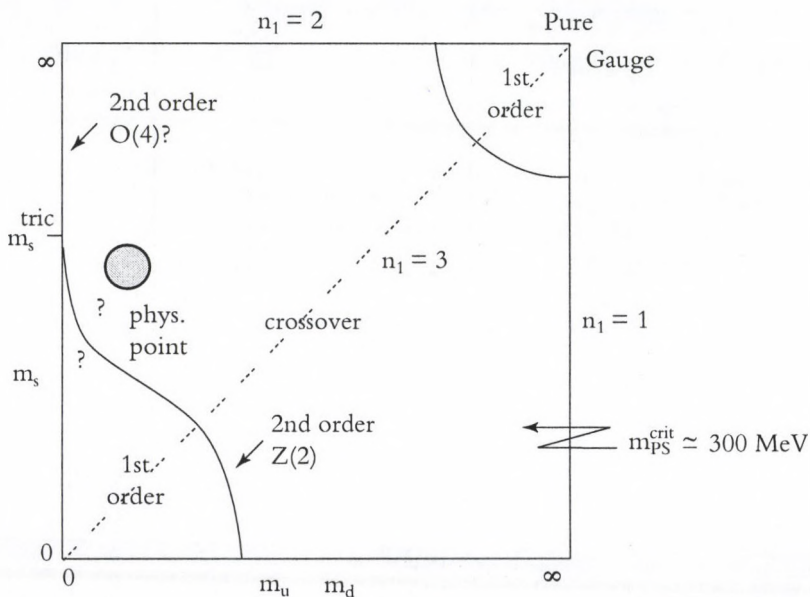


2. ábra. A Higgs-részecskék kondenzációjának fázisdiagramja (Csikor Ferenc és Fodor Zoltán kedves engedélyével). A magas hőmérsékletű Higgs-gőzből a Higgs-részecskék önkölcsönhatásának (λ) kisebb értékeire szakadáson, elsőrendű fázisátalakulás következik be a kondenzátumban. Egy kritikus λ érték felett az átalakulás szingularitásmentesen folyamatossá válik

Kajantie és Mihail Saposnyikov vezette Helsinki–CERN, a Michael Schmidt nevéhez fűzhető heidelbergi, illetve a Wilfried Buchmüller, Fodor Zoltán, Csikor Ferenc és Montvay István által fémjelezhető Budapest–Hamburg együttműködések tevékenységével párhuzamosan a Bielefeldi Egyetemen dolgozó Frithjof Karsch-sal és Thomas Neuhausszal sikeres, a felsorolt csoportok eredményeivel összhangban lévő, széles körben elismert kutatásokat végeztünk annak a csatolási állandónak a meghatározására, amely a szakadáson és a folyamatos fázisátalakulás tartományának elválasztó határát adja.⁴

A Higgs-mező lecsapódását meghatározó kölcsönhatás erőssége érzékeny hatással van az univerzumban található egyéb anyagfajtáktól a protont és a neutron (a nukleonokat) megkülönböztető ún. bariontöltés kozmikus elterjedtségére. Az a hihetetlenül nehezen érthető tény, hogy protonból az univerzum valamelyest többet tartalmaz, mint antiprotontól, és ez megen-

⁴ F. Karsch, T. Neuhaus, J. Rank, Patkós András. Critical Higgs Mass and Temperature Dependence of Gauge Boson masses in the SU(2) Gauge Higgs Model, Nuclear Physics, B53 (Proc. Suppl.) (1997), 623.



3. ábra. A kvark-hadron átalakulás termodinamikai besorolásának változása az izospin invariancia révén összezsútolott u és d kvarkok, illetve a ritka s kvark tömegének hangolásakor

gedi protonból és neutronból álló testek (többek között egész természeti környezetünk) létezését az azonnali szétsugárzás minimális veszélye nélkül, szorosan kapcsolódik ehhez az elvont és mindeddig hozzáférhetetlennek bizonyult természeti állandóhoz. Ezt a körülményt fontos érvnek tekintem a részecskefizikai kutatások iránti emberi kíváncsiság tartóssága mellett.

A gyorsító részecskefizikai kísérletek is lehetőséget adnak a Higgs-részecskék önkölcsönhatási erősségének független behatárolására. A CERN LEP gyorsítóján 2000-ben lezárult kísérletek olyan alsó korlátra vezettek, amely a barion-antibarion aszimmetria elméleti vizsgálatából megengedettnek tűnő tartományon messze kívülre esik. Sok kutató ezt a negatív eredményt a Standard Modell szuperszimmetrikus kiterjesztése felé mutató irányítúként értelmezi. Ilyen vizsgálatokkal folytatta munkáját a Fodor Zoltán és Csikor Ferenc vezette csoport is.

A mi csoportunkat egyre jobban izgatja az az ún. „hibrid” elképzelés, amely az egyensúlyi vákuum fentebb vázolt létrejöttét és a tömeg kialakulását ugyanahhoz a „történeti pillanathoz” fűzi, azaz a Higgs-kondenzációt egyensúlytól távol induló állapotból igyekszik tárgyalni.

A kozmikus időrendet követve harmadikként és utoljára a vákuumnak arról az állapotváltozásáról szeretnék beszélni, amelynek eredményeként a kvarkokból a proton, a neutron és a többi hadron (főleg a kvark-antikvark párok alkotta mezoncsalád) összeállt.

Éppen két évtizede, hogy Kuti Gyula, Polónyi János, Szlachányi Kornél és velük egyidejűleg Larry McLerran és Benjamin Svetitsky közzétették az első numerikus fázisátalakulási vizsgálatokat, amelyet még a kvarkok nélküli, csak gluonerekből álló hipotetikus világban (mi több, nyolc helyett csak három gluonnal) végeztek el. Azóta megszámlálhatatlanul sok szimulációt hajtottak végre különböző számú és különböző tömegű kvarkok világát modellezve. Ennek eredményeként térképet rajzolhatunk a létező világokban lezajló kvark-hadron átalakulások természetéről (3. ábra). Ezen a síkmetszen a ritka és a nem ritka kvarktömeg értékét változtatva, a zérus kvark sűrűségű világban változatos jellegű kvark-hadron átalakulási folyamatra utalnak a numerikus szimulációk eredményei. A kvantumtérelméleti módszer működőképességének bizonyítéka, hogy a különböző világokról meggyőző részletességű és egyáltalán nem egyhangú képet sikerült kidolgozni.

Pályám alakulása során számomra nagyon fontos volt, hogy a három zérus tömegű kvarkfajta esetében létrejövő átalakulás természetéről az ún. egzakt renormalizációs transzformáció segítségével végzett, az átalakulás rendjére vonatkozó vizsgálataink⁵ jelentős nemzetközi visszhangot kaptak. Ez is hozzájárult, hogy azóta a kvantumterek kollektív tulajdonságaira koncentrálok kutatómunkámat.

A statisztikus fizika hazai művelőivel állandósult termékeny eszmecsere egy példája, ahogy Rácz Zoltán kollégánkkal folytatott diszkuszióinkat követően elsőként mutattuk meg⁶, hogy a végtelen tömegű kvarkok világában az alacsony hőmérsékleten stabil alapállapot nem csepp formájában, hanem a tökéletes nedvesítés jelenségének analógiájára vékony hártyák alkotta „szappanbuborék”-hálózatként jelenne meg.

A kilencvenes évek elején heidelbergi kollégáimmal kidolgoztunk egy egyszerű, ún. effektív térelméletre alapozott tárgyalást⁷, amellyel a legújabb

⁵ Ódor, G., Margaritis, A., Patkós, András: Series Expansion Solution of the Wegner-Houghton Renormalisation Group Equation. *Zeitschrift für Physik*, C39 (1988), 109.

⁶ Frei, Z., Patkós, András: Perfect Wetting: An Alternative for Hadronic Matter Formation in the Cooling Universe. *Physics Letters*, 229B (1989), 102.

⁷ Meyer-Ortmanns, H., Pirner, H.-J., Patkós, András: Mass Sensitivity of the Chiral Symmetry Restoration at Finite T. *Physics Letters*, 295B, (1992), 161.

Monte Carlo-szimulációk tükrében meglepően pontos becslést adható arra a kvarktömegértékre, amelynél három azonos tömegű kvark esetében a szakadásos fázisátalakulás tartománya a folyamatos átalakulásba átlép.

Természetesen a létező világ helye a legizgalmasabb információ ezen a térképen. Az univerzumban, ahol a protonszűrűség elhanyagolhatóan kicsi, drámai fázisátalakulás nélkül, mintegy az atomi rekombináció mintájára alakultak ki a kvarkokból a hadronok.

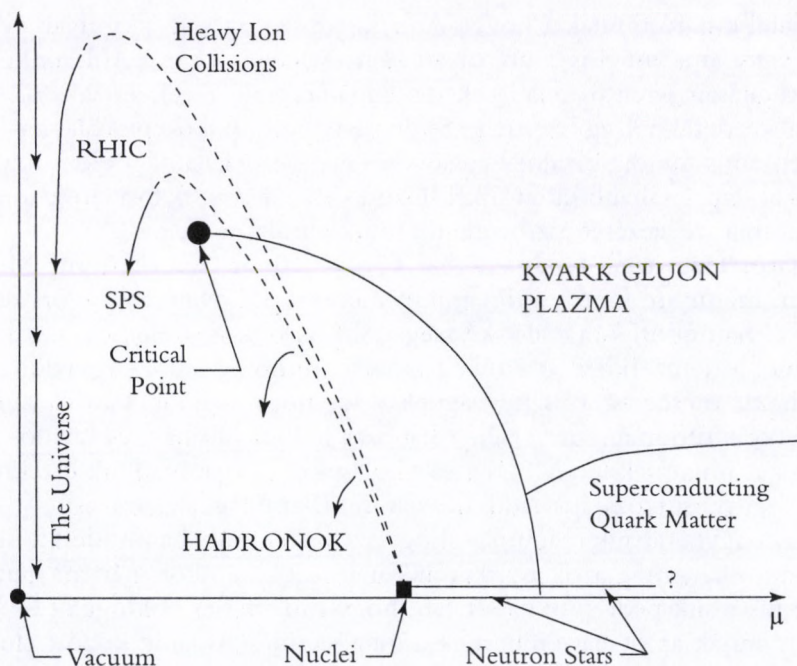
Ezen számítógépes elméleti vizsgálatokon túl, növekvő kísérleti bizonyossággal állíthatjuk, hogy a kvark-plazma fázist nagyenergiás nehéz ionok ütközésében is meg lehet valósítani. A nehézion-kísérleteket véges nukleonsűrűség mellett végzik. E kísérletekhez a megfelelő fázisdiagram-metszet a valódi kvarktömegek rögzítése után a hőmérséklet és a kémiai potenciál megválasztásával „bejárható” sík (4. ábra). Nagy sűrűség esetén tudható, hogy zérus hőmérsékleten az átalakulás látens hő befektetését igényli, és ez a tulajdonság fennmarad nem túl nagy, véges hőmérsékleten is. A szinguláris átalakulásnak zérus kémiai potenciálnál tapasztalt hiányával ez a tény csak akkor egyeztethető össze, ha a zérus kémiai potenciál elérése előtt a szakadási vonal egy ún. kritikus pontban véget ér.

Érdekes kérdés: hogyan vehetnék észre a kísérletekben azt, ha a nehézion-ütközésben kialakuló rendszer nem egyensúlyi hűlése során e pont közelében halad át?

Egyensúlyi esetben a kritikus pontban nagy sűrűség-ingadozások lépnek fel. Ez a víz-gőz rendszerben észlelt kritikus opaleszcencia jelenségének analogonja. Azonban a kritikus pont közelében véges sebességgel elhaladó rendszerben nincs idő e fluktuációk teljes kifejlődésére. Az a kérdés, hogy mekkorára nőhet fel a koherens sűrűség-ingadozások tartományának méretét jellemző korrelációs hossz. Legutóbbi munkánk éppen e kérdés megválaszolására tett kísérlet.⁸

A kozmológiai jelentőségű kvantumtérelméleti vákuumátalakulások áttekintése zárásaként szeretném, ha az olvasó visszaidézné Pascalnak a végtelen kicsi és a végtelen nagy összekapcsolódását megelőlegező látnoki megérzését. Ennek a gondolatnak a fizikusok mindent számszerűsíteni igyekvő gondolkodása számára is felfogható megjelenítéséhez figyeljük meg a 4. ábrán, hogyan jut a nehéz ionok ütközési energiájának növelésével a nehézion-kísérletekben keletkező forró és kis kémiai potenciálú

⁸ Borsányi, Sz., Sexty, D., Szép, Zs., Patkós, András: Ising-like signatures and the end point of the QCD phase transition line. *Physical Review D* 64, 125011 (2002).



4. ábra. A kvark-hadron rendszer elméleti megfontolások alapján várt fázisdiagramja a hőmérséklet és a kémiai potenciál alkotta síkban

rendszer által befutott pálya egyre közelebb az univerzum hűlése során bejárt trajektóriához. Így a modern tudomány számszerű jellemzésre alapozott érvelésével is rámutathatunk, hogy a végtelen nagy és végtelen kis méretekben lezajló két történetben közös momentumok jelentkezhetnek.

Befejező gondolatok a tudományos kutató külső és belső mércéiről

Mai előadásom témáját úgy választottam, hogy egy dinamikusan fejlődő témakört, a részecskefizikai fázisátalakulások helyzetét és kozmológiai jelentőségét bemutatva, kitérhessek kutatói pályám elmúlt 15 évének számomra emlékezetes néhány mozzanatára is. A jóindulatú hallgató számára akár tudatosan megvalósított programnak is tetszhet, amit megéltem. Ami valóban történt, az kissé másként esett.

A fiatal kutató mintákat követ. Annak van szerencséje, aki olyan vezető mellé vagy ami ennél is több, olyan barát-kollégák közé kerül, akiknek a napi kutatásait jelentős feladatok megoldására való törekvés vezérli. Nekem a kezdeteknél egyszerűen szerencsém volt. A középiskolában és az egyetemen is mindig bizalmat sugárzó és igényes feladatokat élém tűző tanárokkal, tapasztaltabb kutatókkal hozott össze a sors. A feladatok sorának programmá szervezését észrevétlenül tőlük tanultam meg.

Kutatói tapasztalatot nemzetközi környezetben szerezhettem. Megtanultam, mennyire fontos a dinamikus irányzatok követése, a gyors reagálás, a témamódosításra való készség. Ahhoz a korosztályhoz tartozom, amelynél a nemzetközileg értékelt kutatási minőség lett az egyedül érvényes hazai mérce is. Büszke vagyok arra, hogy legjobb tanítványaim a nemzetközi tudományos versenyt habozás nélkül vállalják, és kiváló eredményeket mutatnak fel. Mégis az ő okulásukra és saját magunk értékrendjének kiegyensúlyozására hadd idézzem fel Blaise Pascal igazát is:⁹

„Oly nagyra tartjuk magunkat, hogy azt szeretnénk, ha mindenki ismerne bennünket, még azok is, akik akkor lesznek, amikor már mi nem élünk; hiúságunk pedig oly határtalan, hogy mulattat és boldoggá tesz bennünket annak az öt-hat embernek a megbecsülése is, akik között élünk.”

Pascal korában négy-öt ember foglalkozott talán egész Franciaországban fizikával, ma naponta elemezgethetjük cikkeink sok ezer kutató között kiváltott visszhangját az elektronikus adatbázisokban.¹⁰ A nagy impakt-tényezőjű folyóiratokbeli publikációk, a konferencia-előadások, a hivatkozások elengedhetetlenek ahhoz, hogy a nemzetközi kutatás részeseinek tekinthessük magunkat, érezhessük munkánk hatását az emberi tudomány alakulására. Ám van egy belső mérce is, amelyen mindnyájan kötelesek vagyunk megmérni időről időre a saját tevékenységünket, főként annak hajtóerőit.¹¹ A magamfajta világlátású ember számára Pascal intését úgy fogalmaznám kérdéssé: Valóban a természet nagy titkainak megértéséhez

⁹ BPP 57. oldal, 148. szakasz.

¹⁰ A mai korhoz szóló, keményebb Pascal-interpretációban az előző idézet az alábbiak szerint is érthető: „Itt már minden teljesen világos és vitathatatlan. Az ember nem azért beszél, ír, sőt nem azért gondolkodik, hogy megtudja és megtalálja az igazságot. Világunkban senkit sem érdekel az igazság. Nem igazságokra van szükség, hanem olyan ítéletekre, amelyek hasznára vannak vagy tetszenek a lehető legnagyobb számú embernek.” Lev Sesztov: *A Getsemáné kert* (Pascal filozófiája). In: *Teremtés a semmiből*. (Ford. Patkós Éva.) Osiris-Gondolat, 1999, 227.

¹¹ BPP 315. oldal, 908. szakasz: „Különbség a lelkiismeret nyugalma és a bizonyossága között. Bizonyossággal semmi más nem kezeskedik, csak az igazság; semmi sem nyújt nyugalmat, csupán az igazság őszinte keresése.”

igyekszem közelíteni, amikor kutatási témát választok, valóban ehhez az összemelési erőfeszítéshez járulok hozzá, ha megértem azokra a kérdésekre a választ, amelyeket kutatni van erőm?

Túl nehéz, megválaszolhatatlannak tetsző, patetikus szigorúságú kérdéseket szegezek az olvasónak előadásom végén. Mentségem csak annyi, hogy a megelőző percekben minden tőlem telhetőt megtettem azért, hogy a részecskefizikusok és a saját magam ambícióit és indítékait illetően minél realisabb helyzetképet nyújtsak át.

A befejező tiszteletkörök körülményességét mellőzve pedig hadd kérem, hogy olvasóim Pascalt követve ítéljék meg az olvasottakat: „Mindig bosszantottak az ilyen udvariassági formulák: »terhére voltam«, »félek, hogy untatom«, »félek hogy túlságosan hosszadalmas voltam«. Vagy magunkkal ragadunk, vagy bosszantunk.”¹²

Valóban: vagy-vagy!

¹² BPP 19. oldal, 57. szakasz.

AKADÉMIAI MŰHELY

